



# L'air piégé dans les glaces polaires: Contraintes chronologiques et caractérisation de la variabilité climatique rapide

Emilie Capron

## ► To cite this version:

Emilie Capron. L'air piégé dans les glaces polaires: Contraintes chronologiques et caractérisation de la variabilité climatique rapide. Climatologie. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2010. Français. NNT: . tel-00579600

**HAL Id: tel-00579600**

**<https://theses.hal.science/tel-00579600>**

Submitted on 24 Mar 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

*Présentée pour l'obtention du grade de :*

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE VERSAILLES-ST QUENTIN EN YVELINES

*Spécialité :*  
Paléoclimatologie

*Préparée au :*

Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement  
(Laboratoire mixte CEA-CNRS-UVSQ)

**L'air piégé dans les glaces polaires:**

**Contraintes chronologiques et caractérisation de la variabilité climatique rapide**

**Emilie CAPRON**

Soutenue le 27 septembre 2010 devant le jury composé de :

Mr Philippe Bousquet	Président
Mr Thomas Blunier	Rapporteur
Mr Eric Wolff	Rapporteur
Mme Patricia Martinerie	Examinatrice
Mr Jerry McManus	Examineur
Mme Valérie Masson-Delmotte	Directrice de thèse
Mme Amaëlle Landais	Co-directrice de thèse





## **Résumé**

Les régions polaires sont particulièrement touchées par le changement climatique actuel, en raison des mécanismes d'amplification qui y opèrent. Les forages de glace en Antarctique et au Groenland sont des témoins précieux des variations paléoclimatiques locales et donnent aussi accès à des informations sur les modifications environnementales des latitudes plus basses.

Ce travail de thèse repose sur l'obtention d'informations délivrées par l'air progressivement emprisonné sous forme de bulle lors du processus de transformation de la neige en glace : la composition élémentaire et isotopique de l'air ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar et Kr) et la concentration en méthane. Nos résultats permettent de progresser sur trois aspects différents mais intimement liés :

(i) L'évolution passée de la structure des névés en Antarctique. La mesure des isotopes du krypton sur le forage profond de Dome C (EDC pour EPICA Dome C) nous permet de mettre en évidence qu'une zone convective de l'ordre de 20-50 m a pu se développer dans le névé en période glaciaire. L'étude conjointe des profils isotopiques de l'azote ( $\delta^{15}N$ ) mesurés sur les forages EPICA Dronning Maud Land (EDML) et TALDICE suggèrent que l'évolution de la structure du névé des deux sites ne répond plus de manière simple aux changements du taux d'accumulation en surface lorsque celui-ci dépasse un seuil de  $5 \pm 1.5$  cm eq. glace  $an^{-1}$ .

(ii) La datation des forages glaciologiques. Nous avons exploité le premier enregistrement de  $\delta O_2/N_2$  produit entre 300 000 et 800 000 ans sur l'air piégé dans la glace de EDC. Alors qu'il semble délicat d'utiliser ce signal pour construire une nouvelle datation par calage orbital de ce forage, en particulier pour les périodes de faible excentricité, le  $\delta O_2/N_2$  se révèle être un outil pertinent pour tester les limites et les incertitudes de la datation actuelle du forage (EDC3). L'utilisation conjointe des isotopes de l'oxygène atmosphérique et du méthane nous permet d'établir une synchronisation des forages de EDML (Antarctique) et de NorthGRIP (Groenland) couvrant le début de la dernière période glaciaire (75 000-123 000 ans) avec une incertitude inférieure à 400 ans.

(iii) Cette datation relative nous permet de décrire les variations climatiques rapides au début de la dernière période glaciaire au Groenland et en Antarctique. Nous mettons en évidence une variabilité climatique sub-millénaire superposée à la succession classique des événements de Dansgaard Oeschger, i.e. des événements précurseurs aux événements rapides, des rebonds climatiques en fin d'interstade. Nous démontrons que le mécanisme de bascule bipolaire entre le Groenland et l'Antarctique est également opérationnel à l'échelle sub-millénaire. Une étude multiparamétrique sur le premier événement abrupt enregistré dans la glace de NorthGRIP (DO25) montre que cet événement caractérise la transition entre la dernière période interglaciaire et la mise en place d'une variabilité abrupte couplant les hautes et les basses latitudes. L'ensemble de nos résultats établit un lien étroit entre la dynamique climatique rapide à l'échelle millénaire et les composantes à évolution lente qui imposent l'état de base du système climatique (configuration orbitale, volume des glaces).

**Mots clés :** Antarctique, carotte de glace, Dansgaard-Oeschger, datation, entrée en glaciation, Groenland, instabilités climatiques abruptes, isotopes de l'air, méthane, névé, période glaciaire, bascule bipolaire, paléoclimat.



## **Abstract**

Polar regions are particularly sensitive to the present climate change because of amplification mechanisms at play. Ice cores from Antarctica and Greenland provide precious archives of paleoclimatic variations at these high latitudes but also provide information on environmental changes at lower latitudes.

This work takes advantage of information inferred from the air trapped in ice: the elemental and isotopic composition of air ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar and Kr) and the methane concentration. Our results provide new insights on three different issues:

(i) Past dynamic of Antarctic firn. Measurements of krypton isotopes provide direct evidences for the presence of a deep convective zone (20-50m) in the firn at Dome C during glacial periods. Based on nitrogen isotopic profiles ( $\delta^{15}N$ ) from EPICA Dronning Maud Land (EDML) and TALDICE ice cores, we suggest that the evolution of the firn structure is mainly controlled by accumulation rate only below a threshold in accumulation defined at  $5 \pm 1.5$  cm ice equivalent  $yr^{-1}$ .

(ii) Ice core dating. We present the first record of  $\delta O_2/N_2$  over the EDC ice core covering the period between 300 and 800 ka. Even if we call for cautiousness in the use of this parameter as an orbital dating tool during periods characterized by a low eccentricity, the  $\delta O_2/N_2$  is a useful tool to test the current EDC3 chronology. By coupling the isotopic composition of atmospheric oxygen and methane concentration, we synchronise the EDML (Antarctica) and NorthGRIP (Greenland) ice cores between 75 000 and 123 000 years with an associated uncertainty smaller than 400 years.

(iii) This common timescale enables us to depict the abrupt climatic variability at the beginning of the last glacial period. We evidence sub-millennial scale climatic variations superimposed to the classical Dansgaard-Oeschger (DO) event succession, i.e. precursor-type peak events preceding some DO events and rebound-type climatic events at the end of the interstadial phase. We demonstrate that the bipolar seesaw pattern between Antarctica and Greenland is at play at a sub-millennial scale. A multi-parametric study on the first abrupt event (DO 25) identified in the NorthGRIP ice core shows that this event characterises the transition between the last interglacial and the onset of the abrupt climatic variability associated with a strong coupling between low and high latitudes. Our results highlight an intimate interplay between millennial-scale variations and long term evolution of the mean climate state (orbital configuration, ice sheet volume).

**Keywords:** air isotopes, Antarctica, bipolar seesaw pattern, climatic variability at millennial and sub-millennial scale, dating, firn, glacial period, Greenland, last glacial inception, ice core, methane.



## Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mes deux directrices de thèse, Amaëlle Landais et Valérie Masson Delmotte.

*Valérie*, merci de t'être montrée enthousiaste pour discuter d'un potentiel stage de Master 2 dès nos premiers échanges d'e-mails au printemps 2006. Merci beaucoup d'avoir ensuite co-dirigé cette thèse et de t'être montrée toujours présente lorsque c'était nécessaire.

*Amaëlle*, je te remercie infiniment pour ton encadrement et ta disponibilité au jour le jour. Je souhaite à tous les thésards de bénéficier des conditions de travail qui ont été les miennes et que tu m'as offertes pendant ces trois ans.

*Merci mille fois à toutes les deux pour votre confiance, votre aide et votre soutien.*

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury d'avoir évalué mon travail et participé à ma soutenance : Philippe Bousquet qui a présidé ce jury avec dynamisme, Patricia Martinerie et particulièrement, Thomas Blunier, Jerry McManus et Eric Wolff qui ont du relire ce long manuscrit majoritairement écrit en français.

Mes remerciements s'adressent ensuite à tous les membres de l'équipe GLACCIOS, avec un merci particulier à Jean Jouzel et Françoise Vimeux pour leur aide ponctuelle et leurs conseils avisés. Je remercie également Frédéric Prié pour son aide indispensable à la réalisation des dernières mesures. Merci à Bénédicte Minster, Olivier Cattani et Sonia Falourd pour leur aide technique, en particulier sur le spectromètre de masse lorsque cela était nécessaire. Sonia et Olivier, merci également d'avoir été mes compagnons réguliers de course à pied !

Ce travail de thèse a largement bénéficié de l'étroite collaboration entre le LSCE et le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement et je remercie particulièrement Jérôme Chappellaz pour son accueil. Merci à Daphné Buiron pour son aide indispensable et aussi pour tous les bons moments passés en dehors de la chambre froide ou du labo gaz ! Je pense avec tristesse à Jean Marc Barnola qui est parti en même temps que la fin de l'été 2009 et avec qui j'ai eu la chance d'interagir pendant mon Master 2 et au début de ma thèse. Merci aussi à Dominique Raynaud, Bénédicte Lemieux-Dudon, Frédéric Parrenin, Jean Robert Petit, Maurine Montagnat, Grégory Teste pour les diverses discussions « datations » ou autres, l'aide pour la découpe de glace ou encore de m'avoir rendue familière avec la mesure des propriétés physiques de la glace ! J'ai eu beaucoup de plaisir à passer du temps à Grenoble, au milieu de ce relief alpin qui m'est si cher.

Je remercie également Jeff Severinghaus de m'avoir accueilli au SCRIPPS Institute of Oceanography à San Diego. Merci beaucoup à Kenji Kawamura de m'avoir initiée à l'extraction des gaz pour la mesure des isotopes du krypton et pour son soutien ensuite depuis le Japon. Merci beaucoup à Anaïs Orsi pour son aide au jour le jour et sa bonne humeur qui m'ont permis de me détendre (un peu !) pendant ce long travail expérimental. Merci également à Ross Beaudette.

Je remercie les membres du LSCE que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant toutes ces années, lors de réunions, de discussions, de repas, dans les couloirs, dans les navettes CEA ou encore dans le RER, rendant le trajet Paris-Saclay, moins long et plus sympathique.

Ces 3 années de thèse n'auraient pas été si agréables sans les pauses cafés/chocolat au labo, la course à pied entre midi et deux, les sorties escalade, les soirées/repas et week-end à Paris, à Vienne, à Grenoble, à Lyon, à Belfort, à Brest, en Ardèches... pour tout ça merci à Alexis, Anaïs F., Anne, Arnaud, Aude, Aurore et Mathieu, Clément et Noémie, Damien, Fanny, Guillaume, Jérôme S., Julien B., Julien C., Laurence, Luc, Lucile, Mathilde, Maxime, Nadège, Nathaëlle et Julien, Ophélie, Pablo, Philippe, Pierre R. Pierre V. Merci aussi à Jérôme (Caaazzz !!) pour sa présence pendant un bout de la thèse et puis bien avant tout ça surtout !

J'ai eu la chance de participer à une mission de terrain à NEEM et je remercie les personnes avec qui j'ai partagé cette expérience, en particulier, Julia, Ernesto, Romain, Adrian et Tim pour tous les bons moments passés ensemble. Adrian, merci également pour ton aide lors de mes venues à Bern et pour les discussions scientifiques- ou non !- que l'on a pu avoir en français ou en anglais.

Tim, thank you so much for your support and overall, your patience. We can now spend some time together without my laptop (s)!

Il manque encore quelques personnes dans cette liste de remerciements pourtant déjà longue:

merci à mes colocataires successifs, en particulier : Céline, merci d'avoir rapporté régulièrement ton sourire et ta bonne humeur à la « colloc' » après ton départ. Guerric et Nathaëlle, la petite bonne femme en pâte à sel se demande désormais où sont passés ses compagnons de route, ce fut un plaisir de partager, en plus de l'appartement, tous ces moments avec vous. Nathaëlle, je suis plus que ravie de savoir qu'un semi- marathon (ou plusieurs ?), des week-ends et des sorties à Londres et ailleurs nous attendent dans les mois/années à venir en Angleterre !

Katy et Karine, vous êtes, vous aussi, devenues bien plus que simples « collocs » de bureau au fil de ces années et votre soutien et votre présence dans le bureau 13B m'ont beaucoup aidée -j'avais effectivement plus de mal à travailler lorsque j'y étais seule! Merci pour votre amitié. Un merci particulier à Katy pour toutes ces soirées passées ensemble. Je suis heureuse d'avoir partagé autant de temps avec toi au fil de nombreuses soirées et cohabitations diverses à Paris à Vienne, à Rome et à Venise !

Enfin, plusieurs Mercis reviennent à ma famille. Merci à ma grande sœur, Delphine, continue de m'enchanter avec toutes tes œuvres artistiques. Un Merci tout particulier aux membres de ma famille qui ont fait le déplacement jusqu'au plateau de Saclay le 27 septembre, j'ai été très touchée de votre présence et heureuse de partager ce moment avec vous : Marraine, tu avais raison, j'ai finalement appris à apprécier Paris, merci aussi d'avoir ponctué, avec Louis et les garçons, mon expérience parisienne de moments agréables en votre compagnie. Suzanne et Jacky, les pingus, le sirop de framboise, les confitures, etc...sont avec moi en Angleterre ! Merci d'avoir fait le déplacement depuis Toulouse, de votre présence la veille de la soutenance aussi, à bientôt au Novallay !

Un immense Merci à la famille Bianco (Nath, Beb et mes cousins adorés, Charlotte, Félix et Basil) pour le temps passé ensemble au Lachat ou à Ugine, à ski, à vélo, à véloski aussi (!), sur un cours de tennis, au bord de la piscine de Soney, en luge, .... ou autour d'un plateau de fromage et d'une bonne bouteille ! Vous avez été un véritable bol d'air frais, encore plus cette dernière année. Que vous veniez, par avion, par train, par ferry, à la nage (à ski !?), ...débrouillez-vous entre vous, mais je vous attends de l'autre côté de la Manche !

Je remercie enfin mes parents pour toutes les valeurs qu'ils m'ont inculqués et pour m'avoir laissée choisir librement l'orientation de mon (long !) parcours universitaire. En m'accordant votre confiance, vous m'avez été d'un soutien immense. Votre soutien s'est également exprimé de façon plus concrète durant ces longs mois de rédaction qui auront eu, au moins, le bénéfice de me faire passer plus de temps à vos côtés ! *Merci infiniment à vous deux.*



*Enjoying the standard view of the Greenland ice cap at NEEM...!*

## Avant-propos

Ce mémoire est le résultat de trois années d'apprentissage de la recherche qui se sont déroulées principalement au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). L'environnement scientifique et les moyens techniques mis à disposition m'ont permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions. J'ai eu la chance d'être actrice dans chacune des étapes associées à un projet de recherche en glaciologie: en commençant par l'étape du forage de glace, puisque j'ai participé à une mission de terrain sur le site groenlandais de NEEM, jusqu'à la communication des résultats via la publication d'articles, en passant évidemment, par la phase d'acquisition et d'interprétation des résultats. J'ai également eu la chance de participer à plusieurs conférences internationales. Elles ont été l'occasion de présenter, discuter et échanger mes résultats avec des spécialistes de la discipline mais aussi de replacer mon sujet de recherche dans un contexte plus large.

Cette thèse ne m'a pas seulement apporté l'expertise technique et scientifique qui fait l'objet de ce mémoire. En effet, elle fut aussi une expérience humaine et personnelle très enrichissante. Les présentations lors des conférences, des réunions de travail ou lorsque je me suis rendue dans des laboratoires extérieurs m'ont permis de me sentir plus à l'aise pour communiquer. Les phases préparatoires en amont m'ont aidée également à développer un sens de l'organisation qui m'a été précieux lors de la phase de rédaction de ce manuscrit ! J'ai aussi découvert des horizons géographiques et des cultures que je ne connaissais pas : l'Autriche, l'Italie, la Californie et le véritable « Melting Pot » qui fleurit chaque saison au milieu du Groenland depuis 2 ans. Mon attrait pour les régions polaires s'est vu décuplé, en espérant que la prochaine étape me mène vers l'immense et fascinant continent Antarctique. Une thèse, c'est aussi un exercice accompagné de son lot de frustrations : obtenir plus de résolution sur un enregistrement, se faire à l'idée qu'elle représente finalement un « instantané » d'un peu moins de 3 ans de travail, accepter que les perspectives semblent parfois plus importantes que les résultats en eux-mêmes... *mais que s'est-il passé à la surface des névés antarctiques pour que de telles variations de  $\delta^{15}N$  soient mesurées ?* Le stress a également été une composante non négligeable (!) pendant les périodes de mesures, lors de la préparation des oraux pour les conférences, sans oublier lors de la phase de rédaction et la préparation de la soutenance. Il a fallu apprendre à gérer les moments de doute et de remise en question, à être capable de prendre du recul face à certaines situations, ... cela me sera bénéfique dans le futur, et pas uniquement dans mon parcours professionnel.

En parallèle de ce travail de thèse, j'ai été très heureuse d'avoir participé à des actions de communication grand public, en plus de quelques heures de cours dispensées à l'université. Cette étape de vulgarisation scientifique et transmission des connaissances me semble essentielle dans le milieu sociologique et environnemental dans lequel nous évoluons.

Enfin, ce travail de thèse m'a permis de cerner les compétences humaines et scientifiques associées au métier de chercheur. J'espère être capable de mettre à profit celles que j'ai pu acquérir dans le cadre de mon futur travail de paléoclimatologue au British Antarctic Survey (Cambridge, Royaume-Uni).





## **Liste des abréviations**

$\Delta$ age	<i>Différence d'âge entre l'air et la glace à une même profondeur</i>
$\Delta$ depth	<i>Différence de profondeur entre l'air et la glace de même âge</i>
ACR	<i>Antarctic Cold Reversal</i>
AIM	<i>Antarctic Isotopic Maximum</i>
AMOC	<i>Atlantic Meridional Overturning Circulation</i>
COD	<i>Close-Off Depth (profondeur de fermeture des pores)</i>
Dome C	<i>Dome Concordia</i>
EDC	<i>EPICA Dome C</i>
EDML	<i>EPICA Dronning Maud Land</i>
EPICA	<i>European Program for Ice Coring in Antarctica</i>
ENSO	<i>El Niño Southern Oscillation</i>
Dome F	<i>Dome Fuji</i>
DMG	<i>Dernier Maximum Glaciaire (ou LGM)</i>
DMS	<i>Dimethylsulfur (sulfure de diméthyle)</i>
DO	<i>Dansgaard-Oeschger</i>
GISP	<i>Greenland Ice Sheet Project</i>
GCM	<i>General Circulation Model</i>
GICC05	<i>Greenland Ice Core Chronology 2005</i>
GIS	<i>Greenland InterStadial</i>
GRIP	<i>Greenland Ice Core Project</i>
GS	<i>Greenland Stadial</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat)</i>
IPICS	<i>International Partnerships in Ice Core Sciences</i>
IRD	<i>Ice Rafted Debris</i>
ITCZ	<i>Inter-Tropical Convergence Zone (Zone de Convergence Intertropicale)</i>
ka	<i>kilo year Before Present (avant 1950)</i>
kyr	<i>kilo year (kilo années)</i>
LGM	<i>Last Glacial Maximum (ou DMG)</i>
LID	<i>Lock-In-Depth (profondeur de fin de diffusion)</i>
LGGE	<i>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement</i>
LSCE	<i>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement</i>
Ma	<i>Millions d'années</i>
MIS	<i>Marine Isotopic Stage (Stade Isotopique Marin)</i>
NEEM	<i>NorthGREENLAND Eemian Ice Drilling</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
NorthGRIP	<i>North Greenland Ice Core Project</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
TALDICE	<i>Talos Dome Ice Coring Project.</i>
SIO	<i>SCRIPPS Institute of Oceanography</i>
SST	<i>Sea Surface Temperature</i>
YD	<i>Younger Dryas</i>
WAIS	<i>West Antarctic Ice Sheet</i>



## **Table des matières**

<b>Introduction.....</b>	<b>8</b>
<b>1. Contexte.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Une archive paléoclimatique privilégiée : les carottes de glace .....</b>	<b>3</b>
<b>3. Climat du Quaternaire et variations climatiques rapides .....</b>	<b>6</b>
<b>4. L'intérêt et la difficulté d'obtenir une chronologie précise des forages profonds ...</b>	<b>10</b>
<b>5. Objectifs de la thèse et apport de l'information délivrée par l'air piégé dans les glaces polaires .....</b>	<b>12</b>
<b>6. Organisation du manuscrit.....</b>	<b>13</b>

---

### ***Chapitre I.***

#### ***L'archive glaciaire : sites de forage et analyses de l'air piégé dans la glace ... 15***

<b>Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>1. Présentation des sites de forages profonds.....</b>	<b>17</b>
<b>1.1. Forages antarctiques.....</b>	<b>17</b>
1.1.1. Les forages EPICA.....	17
1.1.2. Le forage de Berkner Island .....	18
1.1.3. Le forage TALDICE .....	18
<b>1.2. Forages Groenlandais.....</b>	<b>19</b>
1.2.1. Le forage NorthGRIP .....	19
1.2.2. Le forage NEEM .....	19
<b>1.3. Synthèse .....</b>	<b>20</b>
<b>2. Composition isotopique et élémentaire de l'air piégé dans la glace .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Les éléments mesurés au cours de cette thèse.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2. Structure du névé et fractionnements isotopiques associés.....</b>	<b>22</b>
2.2.1. Fractionnements isotopiques dans la zone diffusive .....	24
2.2.2. Les modèles de densification de névé .....	26

<b>2.3. Paléothermométrie et apport du <math>\delta^{15}\text{N}</math> et du <math>\delta^{40}\text{Ar}</math>.....</b>	<b>29</b>
2.3.1. Le thermomètre isotopique : définition et limites .....	29
2.3.2. La mesures des isotopes de l'air au Groenland : Reconstitution quantitative de l'amplitude des variations climatiques abruptes .....	30
<b>2.4. La mesure du <math>\delta^{15}\text{N}</math> et du <math>\delta^{40}\text{Ar}</math> en Antarctique.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5. <math>\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}</math> : datation et climat.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6. Le rapport <math>\text{O}_2/\text{N}_2</math> : datation et indice des conditions de stockage de la glace .....</b>	<b>39</b>
<b>3. Le méthane.....</b>	<b>40</b>
3.1. Signification climatique .....	40
3.2. Contraintes chronologiques.....	41
<hr/>	
<b>Chapitre II.</b>	
<b>Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques.....</b>	<b>44</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>45</b>
<b>1. Découpe des échantillons .....</b>	<b>46</b>
<b>2. Méthodes expérimentales d'extraction des gaz piégés dans la glace pour la mesure isotopique .....</b>	<b>46</b>
<b>2.1. Méthode d'extraction des gaz principaux (<math>\text{N}_2</math>, <math>\text{O}_2</math>) .....</b>	<b>47</b>
2.1.1. Méthode manuelle d'extraction des gaz.....	47
2.1.2. Méthode semi automatisée d'extraction des gaz.....	48
<b>2.2. Procédure expérimentale pour extraire les gaz rares (<math>\text{Kr}</math>, <math>\text{Ar}</math>) .....</b>	<b>49</b>
2.2.1. Extraction des gaz piégés dans la glace .....	49
2.2.2. Equilibration et séparation des gaz.....	50
2.2.3. Passage sur « getter » de l'échantillon .....	51
<b>3. Analyse isotopique par spectrométrie de masse .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1. <math>\delta^{15}\text{N}</math>, <math>\delta^{18}\text{O}</math> et <math>\delta\text{O}_2/\text{N}_2</math>.....</b>	<b>52</b>
3.1.1. Mesure d'un échantillon.....	52
3.1.2. Mesure du multiport au spectromètre de masse Delta V .....	53
<b>3.2. <math>\delta^{86}\text{Kr}</math>, <math>\delta^{40}\text{Ar}</math>, <math>\delta\text{Kr}/\text{Ar}</math> et <math>\delta\text{Xe}/\text{Ar}</math>.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3. Corrections.....</b>	<b>54</b>
3.3.1. Correction liée à la différence de pression .....	54
3.3.2. Correction liée aux masses interférentes .....	55

3.3.3. Interférence du $\text{CO}^+$ sur la valeur du rapport 29/28 .....	56
3.3.4. Correction du « zéro » pour $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{86}\text{Kr}$ .....	56
3.3.5. Correction supplémentaire liée à la mesure du multiport en mode automatique sur le Delta V .....	57
<b>3.4. Ligne d'extraction des gaz : comparaison entre les résultats issus de la ligne manuelle et ceux issus de la ligne semi-automatique. ....</b>	<b>57</b>
<b>3.5. Sélection des données et précision analytique.....</b>	<b>58</b>
<b>3.6. Validité des profils isotopiques mesurés sur l'air piégé dans la glace .....</b>	<b>60</b>
3.6.1. Les profils de $\delta^{15}\text{N}$ .....	60
3.6.2. Les profils de $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ .....	64
3.6.3. Les profils de $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .....	65
<b>4. Mesure de la concentration de méthane dans la glace par chromatographie gazeuse .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1. Protocole expérimental.....</b>	<b>67</b>
4.1.1. Principe de la mesure par chromatographie gazeuse .....	67
4.1.2. Extraction et analyse des gaz .....	68
<b>4.2. Evaluation de la précision expérimentale .....</b>	<b>68</b>
4.2.1. La précision de la mesure.....	68
4.2.2. La dispersion statistique .....	68
4.2.3. Précision expérimentale finale .....	69
<b>Conclusion .....</b>	<b>69</b>

---

## **Chapitre III.**

<b>Dynamique des névés .....</b>	<b>71</b>
----------------------------------	-----------

<b>Introduction .....</b>	<b>72</b>
---------------------------	-----------

<b>1. Le névé : grandeurs associées et modélisation.....</b>	<b>73</b>
--	-----------

<b>1.1. Définitions des grandeurs utilisées.....</b>	<b>73</b>
--	-----------

<b>1.2. Processus de densification et description des névés dans les modèles d'Arnaud et al. (2000) et de Goujon et al. (2003) .....</b>	<b>75</b>
--	-----------

<b>1.3. Le forçage des modèles de densification de névé .....</b>	<b>77</b>
---	-----------

1.3.1. Reconstitution des paléo-températures.....	77
---	----

1.3.2. Reconstitution des paléo-accumulations .....	77
---	----

1.3.2.1. Reconstitution des variations d'accumulation à partir des profils isotopiques de la glace .....	78
1.3.2.2. Des méthodes alternatives ? .....	80
<b>2. Profils de <math>\delta^{15}\text{N}</math> dans les carottes antarctiques et évolution de la structure des névés au cours d'une déglaciation .....</b>	<b>81</b>
2.1. <i>Etat de l'art</i> .....	81
2.1.1. Evolution du $\delta^{15}\text{N}$ lors d'une déglaciation .....	81
2.1.2. Contraintes empiriques sur le $\Delta\text{depth}$ et le $\Delta\text{age}$ .....	85
2.2. <i>L'hypothèse d'une zone convective épaisse en glaciaire dans les sites d'Antarctique de l'Est</i> .....	86
2.2.1. Zone convective dans les névés polaires des sites de forage actuels .....	86
2.2.2. Les mégadunes, un analogue actuel des névés glaciaires des sites centraux antarctiques? .....	90
2.2.3. Des zones convectives épaisses en période glaciaire : vers une mise en évidence via la mesure des isotopes des gaz rares ? .....	91
2.2.4. Mesures de $\delta^{86}\text{Kr}$ dans les carottes de glace .....	94
2.2.4.1. Application sur la glace de GISP2 et Vostok (J. Severinghaus, K. Kawamura, M. Headly, données non publiées) .....	94
2.2.4.2. Application aux carottes EPICA .....	94
2.2.4.3. Synthèse .....	101
2.3. <i>Dynamique de la zone diffusive d'une déglaciation : l'apport de l'évolution du <math>\delta^{15}\text{N}</math> mesuré sur des sites antarctiques côtiers</i> .....	103
2.3.1. Problématique .....	103
2.3.2. Description des données acquises sur les forages TALDICE et de Berkner Island .....	105
2.3.3. Interprétation préliminaire et discussion .....	107
2.3.4. Synthèse .....	110
2.3.5. Perspectives .....	110
<i>Conclusions sur la dynamique des névés antarctiques</i> .....	110

---

## Chapitre IV.

### Contraintes chronologiques sur les carottes de glace polaires .....

#### Introduction .....

#### 1. La datation des carottes de glace .....

##### 1.1. Les différentes méthodes de datation .....

1.1.1. Marqueurs chronologiques absolus .....	113
1.1.2. Corrélation avec un enregistrement paléoclimatique daté .....	115
1.1.3. Datation via la modélisation de l'écoulement glaciologique .....	115
1.1.4. Datation par calage orbital .....	115
<b>1.2. Synchronisation des enregistrements glaciaires .....</b>	<b>118</b>
1.2.1. Corrélation hémisphérique .....	118
1.2.2. Corrélation interhémisphérique .....	119
<b>1.3. Une méthode fédérative : la méthode inverse.....</b>	<b>121</b>
<b>2. Le rapport <math>\delta O_2/N_2</math> comme outil de datation orbital ? Application au forage EPICA Dome C .....</b>	<b>124</b>
2.1. Un outil de datation prometteur.....	124
2.2. Limites.....	125
2.3. Le signal de $\delta O_2/N_2$ du forage EDC (200-800 ka) .....	127
2.3.1. Données brutes .....	127
2.3.2. Perte de gaz liée à la conservation de la glace : corrections .....	128
2.3.3. Etablissement d'une courbe composite .....	129
2.4. Le $\delta O_2/N_2$ du forage EDC vs l'insolation locale (75°S) .....	130
2.4.1. Analyse spectrale du profil de $\delta O_2/N_2$ .....	130
2.4.2. Relation de phase entre le $\delta O_2/N_2$ et l'insolation à 75°S.....	131
2.5. $\delta^{18}O_{atm}$ , $\delta D$ et $CH_4$ : étude de phase avec l'indice de précession.....	134
2.6. Le $\delta O_2/N_2$ du forage EDC comme outil de datation orbitale ? Une application sur la période de temps 350-540 ka.....	136
2.6.1. Contexte .....	136
2.6.2. Résultats .....	137
2.7. Conclusions et perspectives.....	139
<b>3. Synchronisation des carottes de glace NorthGRIP et EDML par l'utilisation conjointe du <math>\delta^{18}O</math> de <math>O_2</math> et du <math>CH_4</math> mesurés dans l'air piégé dans la glace (75-123 000 ans).....</b>	<b>140</b>
3.1. Stratégie d'étude.....	141
3.2. Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using $\delta^{18}O$ of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}O_{atm}$ ) and $CH_4$ measurements over MIS5 (75-123 kyr).....	141
3.3. Application aux archives paleocéanographiques.....	143
3.4. Conclusions et perspectives.....	143
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>145</b>



## **Chapitre V.**

### ***Variabilité climatique rapide et bascule bipolaire au début de la dernière période glaciaire.....***

**147**

#### ***Introduction .....***

**148**

#### **1. Variabilité climatique abrupte au cours de la dernière période glaciaire .....**

**148**

##### ***1.1. Enregistrements dans les archives paléoclimatiques.....***

**149**

###### ***1.1.1. Le signal dans les carottes de glaces du Groenland .....***

**149**

###### ***1.1.2. Les archives marines et continentales .....***

**151**

###### ***1.1.3. Variabilité climatique à l'échelle millénaire en Antarctique et relation inter-hémisphérique .....***

**153**

##### ***1.2. Mécanismes et théorie de la bascule bipolaire.....***

**154**

###### ***1.2.1. Mécanismes .....***

**154**

###### ***1.2.2. La théorie de la bascule bipolaire.....***

**157**

##### ***1.3. Le Stade Isotopique Marin 5.....***

**161**

#### **2. Mise en évidence de variations climatiques à l'échelle sub-millénaire et caractérisation de la bascule bipolaire au MIS 5 .....**

**164**

##### ***2.1. Résumé de l'article.....***

**164**

##### ***2.2. Millennial and sub-millennial scale climatic variations recorded in polar ice cores over the last glacial period .....***

**164**

##### ***2.3. Conclusions .....***

**165**

##### ***2.4. Discussion et perspectives .....***

**166**

#### **3. Mise en place de la variabilité climatique rapide au Groenland .....**

**169**

##### ***3.1. Résumé du manuscrit.....***

**169**

##### ***3.2. The onset of abrupt climatic variability at the end of the last interglacial .....***

**171**

#### ***Variabilité rapide et mécanisme de bascule bipolaire au MIS 5 : conclusions principales et perspectives .....***

**186**

---

## ***Conclusions et perspectives.....***

**188**

## ***Bibliographie .....***

**193**

<i>Annexe 1. Expression of the bipolar see-saw in Antarctic climate records during the last deglaciation (Stenni et al., 2010) .....</i>	<i>233</i>
<i>Annexe 2. What drives the millennial and orbital variations of <math>\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}</math>? (Landais et al., 2010).....</i>	<i>234</i>
<i>Annexe 3. Isotopic measurements on the NEEM firn air .....</i>	<i>235</i>
<i>Annexe 4. <math>\text{CO}_2</math> and <math>\text{O}_2/\text{N}_2</math> variations in and just below the bubble-clathrate transformation zone of Antarctic ice cores (Lüthi et al., 2010).....</i>	<i>236</i>
<i>Annexe 5. Atmospheric nitrous oxide during the last 140,000 years (Schilt et al., in press, EPSL).....</i>	<i>237</i>
<i>Annexe 6. Sub-millennial climate variability during MIS 11 revealed by high resolution EPICA Dome C isotopic data – A comparison with the Holocene (Pol et al., in revision, CP) .....</i>	<i>238</i>
<i>Annexe 7. On the limits of orbital dating using EPICA Dome C <math>\delta\text{O}_2/\text{N}_2</math> (Dreyfus et al., in revision, JGR.).....</i>	<i>239</i>
<i>Annexe 8. Greenland melting regulated Northern Hemisphere climate during the Last Interglacial (Govin et al., in revision, EPSL).....</i>	<i>240</i>



**Introduction**

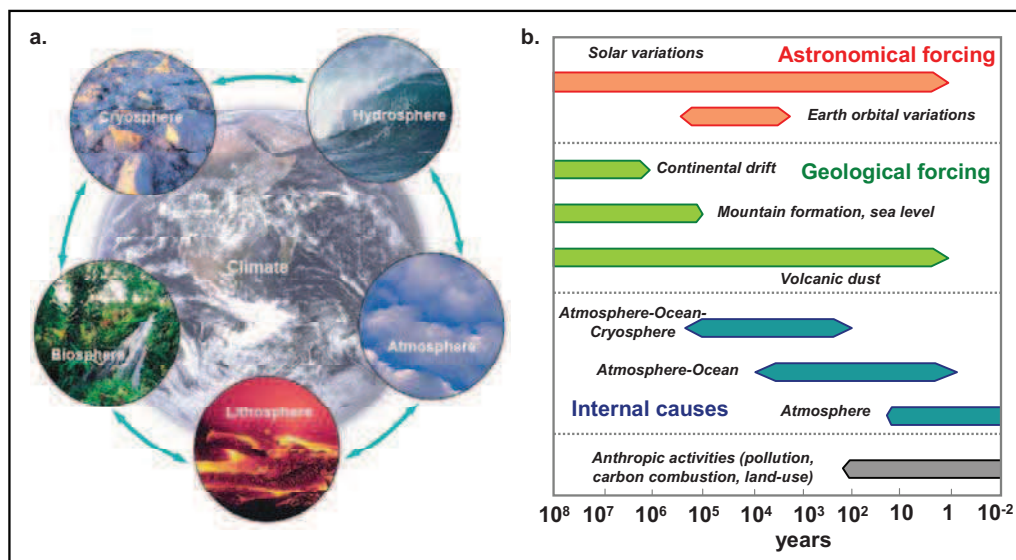


*The NEEM camp (Greenland, 2009, source: Tim Burton)*



## 1. Contexte

Selon le *Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat* (GIEC), l'expression « changement climatique » se rapporte à tout changement du climat dans le temps, qu'il soit dû à la variabilité naturelle ou à l'activité humaine. Or, si l'existence d'un réchauffement du système climatique est sans équivoque (augmentation de 0.74°C de la température globale depuis 150 ans ; IPCC, 2007), notre compréhension des mécanismes des changements climatiques reste à améliorer pour quantifier la part exacte de la variabilité du climat imputable aux activités anthropiques (émission de gaz à effet de serre additionnels, aérosols anthropiques, pratiques agricoles, déforestations) de celle liée aux forçages climatiques naturels (forçage orbital, gaz à effet de serre naturels, activité solaire, aérosols volcaniques). De plus, elle est également nécessaire afin de pouvoir prédire les modifications climatiques des prochains siècles.



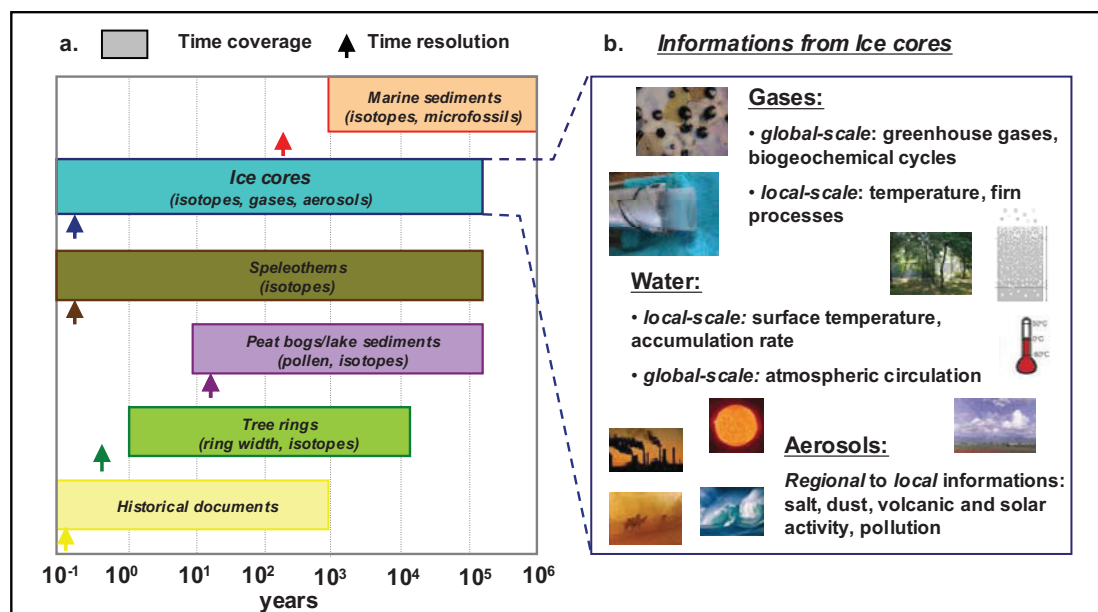
**Figure 0.1.** a. The five realms of the Earth system (biosphere, lithosphere, atmosphere, hydrosphere, cryosphere) interact and influence the climate (from Sabadini, 2002). b. Internal and external climatic forcing at a large range of timescales and space scales (modified from E. Bard, perso. comm.).

Mais le climat est un système régi par de multiples interactions et rétroactions entre différents réservoirs (atmosphère, océan, hydrosphère, cryosphère, biosphère, lithosphère) et couvrant un très large spectre d'échelles spatiale et temporelle : le temps caractéristique est de quelques jours pour l'atmosphère, quelques mois pour les eaux superficielles de l'océan, plus d'un millénaire pour l'océan profond et plusieurs dizaines de millénaires pour les calottes de glace (Figure 0.1). Cela fait de lui un objet d'étude d'autant plus complexe que des perturbations brutales sont susceptibles d'affecter l'océan et les calottes glaciaires avec des vitesses supérieures à ces constantes de temps. Les différents réservoirs sont connectés à d'autres systèmes complexes comme le cycle du carbone et l'ensemble peut être perturbé par des forçages externes (i.e. changement d'insolation, activité solaire, ...). Les non linéarités du système climatique sont des phénomènes naturels qui peuvent être responsables de modifications de l'environnement sensibles à l'échelle d'une vie humaine.

Ainsi, des mécanismes non linéaires impliquant des changements abrupts de la circulation océanique ont provoqué des *accidents climatiques majeurs pendant la dernière période glaciaire*. Le travail qui suit se place dans l'étude de cette instabilité climatique rapide qui offre un terrain d'expérience exceptionnel pour l'étude des interactions entre ces différents réservoirs et des phénomènes à effet de seuil. Basé sur des enregistrements glaciaires provenant du Groenland et d'Antarctique, il propose un point de vue *bipolaire* sur ces variations climatiques qui ont affecté l'ensemble du globe à des échelles de temps centennales à milléniales.

## 2. Une archive paléoclimatique privilégiée : les carottes de glace

L'étude des climats passés repose dans un premier temps sur la collecte de données prélevées à toutes les latitudes, à la fois sur les continents et les océans et présentant une complémentarité temporelle (échelles de temps de 1 à  $10^9$  ans ; Figure 0.2). Les archives continentales (glace, sédiments lacustres, pollens, concrétions calcaires, paléosols, cernes d'arbres, ...) apportent des informations à caractère généralement régional ou local sur l'évolution de la température, du cycle hydrologique, de la végétation. Les enregistrements marins (sédiments océaniques, microfossiles, coraux, ...) fournissent une description de l'évolution des températures océaniques de surface et de fond, de la dynamique de la circulation océanique, de la productivité marine ou encore des variations du volume des glaces continentales. Les carottes de glace, archives exploitées au cours de ce travail, offrent des enregistrements paléoclimatiques avec une résolution saisonnière à centennale sur une période de temps importante (plusieurs centaines de milliers d'années). De plus, l'air piégé fait des carottes de glace les archives directes des variations passées de la composition atmosphérique (Figure 0.2).

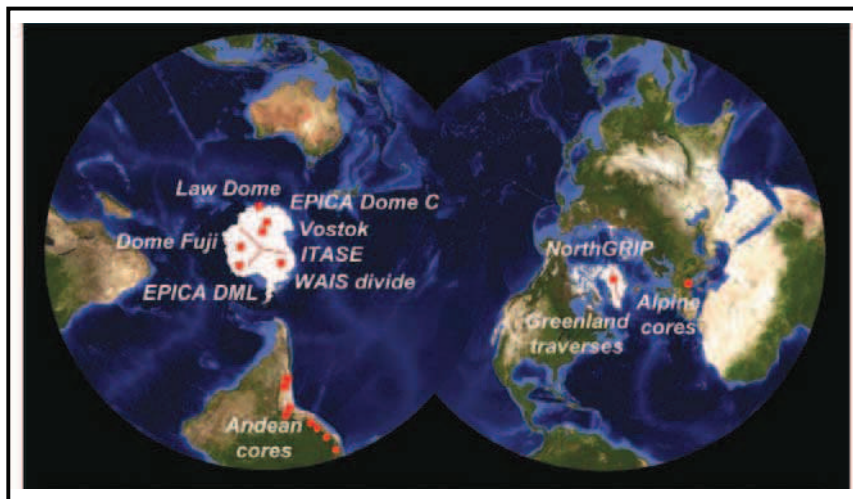


**Figure 0.2.** a. Time coverage and time resolution of paleoclimate records. The time period covered by the records and the degree of resolution they yield change from one climatic archive to the other (modified from H. Fischer, pers. comm.), b. A focus on ice cores: they provide precious informations at global, regional and local scales.

En parallèle, une hiérarchie de modèles climatiques de différentes complexités, allant de modèles conceptuels à des modèles de circulation générale de l'atmosphère et de l'océan (ou GCMs pour General Coupled Models) est nécessaire pour mieux appréhender la relation « climat global-climat local ». De plus, ces modèles permettent de progresser aussi bien de manière qualitative que quantitative sur la compréhension des mécanismes qui régissent notre climat.

Finalement, la paléoclimatologie contribue au débat sur l'évolution future du climat puisqu'elle permet : **(i)** de mettre le changement climatique actuel dans le contexte plus large de la variabilité climatique naturelle, **(ii)** de conceptualiser les mécanismes climatiques (forçages et rétroactions) aux échelles de temps décennales à multi-millenniales, **(iii)** d'étudier les couplages entre variations climatiques et processus physiques et biogéochimiques et **(iv)** d'évaluer la capacité des GCMs qui sont utilisés à simuler les changements climatiques futurs et à représenter l'ampleur et la vitesse des changements passés. Ce travail de thèse, basé sur l'acquisition et l'interprétation de données paléoclimatiques issues de l'air piégé dans les glaces polaires, s'inscrit pleinement dans les trois premiers points cités.

Les régions polaires sont des zones particulièrement sensibles au déséquilibre climatique qui touche notre planète en raison des mécanismes d'amplification qui y opèrent (e.g. Masson-Delmotte et al., 2006 ; NSIDC-Arctic-Sea-Ice-News-Fall, 2007 ; Kaufman et al., 2009 ; Steig et al., 2009). De plus, connaître la réponse des calottes de glace polaires au réchauffement climatique représente un enjeu majeur pour les scientifiques puisque leur fonte et leur écoulement apportent de l'eau douce dans l'océan. Cet apport d'eau douce va affecter le niveau marin et l'intensité de la circulation thermohaline (e.g. Alley et al., 2005 ; Clark et al., 2002 ; Swingedouw et al., 2008).



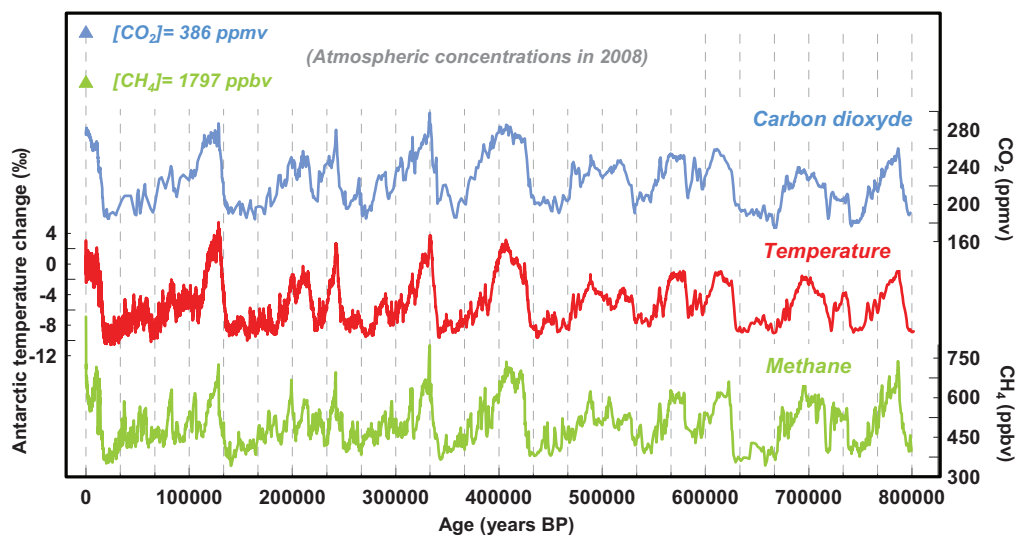
*Figure 0.3. Ice cores provide unique records of past climate and atmospheric composition. Our work is focused towards records retrieved in polar regions but ice core studies are also based on records from high latitude glaciers. Note that Tibetan ice cores are not indicated (from PAGES-News, 2006).*

En forant les calottes de glace, les scientifiques disposent d'un moyen de remonter le temps le long des couches successives formées par accumulation de la neige. Les forages profonds du Groenland et de l'Antarctique offrent des enregistrements continus de nombreux paramètres climatiques au cours des grands cycles climatiques du Quaternaire (Figure 0.3). Ils



portent à la fois la signature de forçages climatiques globaux (i.e. activités solaire et volcanique) et régionaux (aérosols marins ou continentaux) mais aussi la réponse climatique à ces forçages aux hautes latitudes (i.e. la température et le taux de précipitation), aux basses latitudes (i.e. cycle hydrologique tropical contrôlé par l'activité des moussons) ainsi que les rétroactions en jeu (i.e. volume des glaces, gaz à effet de serre).

L'analyse des isotopes stables de la glace (deutérium et oxygène 18) permet de déduire une information sur les variations locales de la température (e.g. Jouzel et al., 2007) et offre également des informations aux plus basses latitudes telle que la température des régions sources ; e.g. Vimeux et al., 1999 ; Stenni et al., 2001). Le contenu des neiges en cations et anions minéraux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc...), en gaz solubles ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Cl}$ , etc...) et en poussières témoigne de l'activité des sources (sols érodés, émissions volcaniques, production marine primaire, production de la biomasse continentale ou marine), des échanges avec la stratosphère, de la chimie de l'atmosphère et de l'intensité de la circulation atmosphérique (e.g. Lambert et al., 2008 ; Wolff et al., 2006). Les glaces polaires enregistrent également de façon fidèle, le calendrier et l'intensité des éruptions volcaniques (e.g. Narcisi et al., 2005 ; Gao et al., 2007) et la concentration des isotopes cosmogéniques témoignent des variations de l'activité solaire et du champ magnétique terrestre (e.g. Yiou et al., 1997 ; Raisbeck et al., 2007).



**Figure 0.4. Antarctic climate and Greenhouse gas evolutions for the past 800 000 years resulting from the Vostok and EPICA Dome C ice coring efforts (Petit et al., 1999; Pépin et al., 2001; Delmotte et al., 2004; EPICA-community-members, 2004; Siegenthaler et al., 2005; Raynaud et al., 2005; Spahni et al., 2005; Jouzel et al., 2007; Loulergue et al., 2008; Lüthi et al., 2008). The temperature evolution is deduced from water isotopic measurements while  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  concentrations are measured on the air trapped in ice. Concentrations in  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in 2009 are indicated (NOAA).**

Les enregistrements de Vostok et de Dome C (forage EPICA, Figure 0.3) ont mis en évidence le lien étroit entre variations de température et changement de concentrations en gaz à effet de serre (dioxyde de carbone,  $\text{CO}_2$  ; méthane,  $\text{CH}_4$  ; oxyde nitreux,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Ainsi, les périodes chaudes (*interglaciaires*) sont associées à des concentrations en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  de l'ordre de 280 ppmv et 700 ppbv respectivement, tandis que les périodes froides (*glaciaires*)

correspondent à des teneurs de l'ordre de 180 ppmv pour le CO<sub>2</sub> et de 350 ppbv pour le CH<sub>4</sub>. De plus, ces reconstitutions ont montré que les concentrations en gaz à effet de serre mesurées actuellement dans l'atmosphère n'ont jamais été atteintes depuis 800 kilos années (800 ka ; Petit et al., 1999 ; Loulergue et al., 2008 ; Lüthi et al., 2008; Schilt et al., 2010, Figure 0.4). Les bulles d'air renferment d'autres informations climatiques telles que l'évolution de la biosphère, du niveau des mers et du cycle hydrologique aux basses latitudes grâce au profil isotopique de l'oxygène (e.g. Bender et al., 1994c; Shackleton, 2000) ou encore, des contraintes sur les puits et sources des gaz à effet de serre via les analyses isotopiques de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (e.g. Elsig et al., 2009 ; Petrenko et al., 2009).

### 3. Climat du Quaternaire et variations climatiques rapides

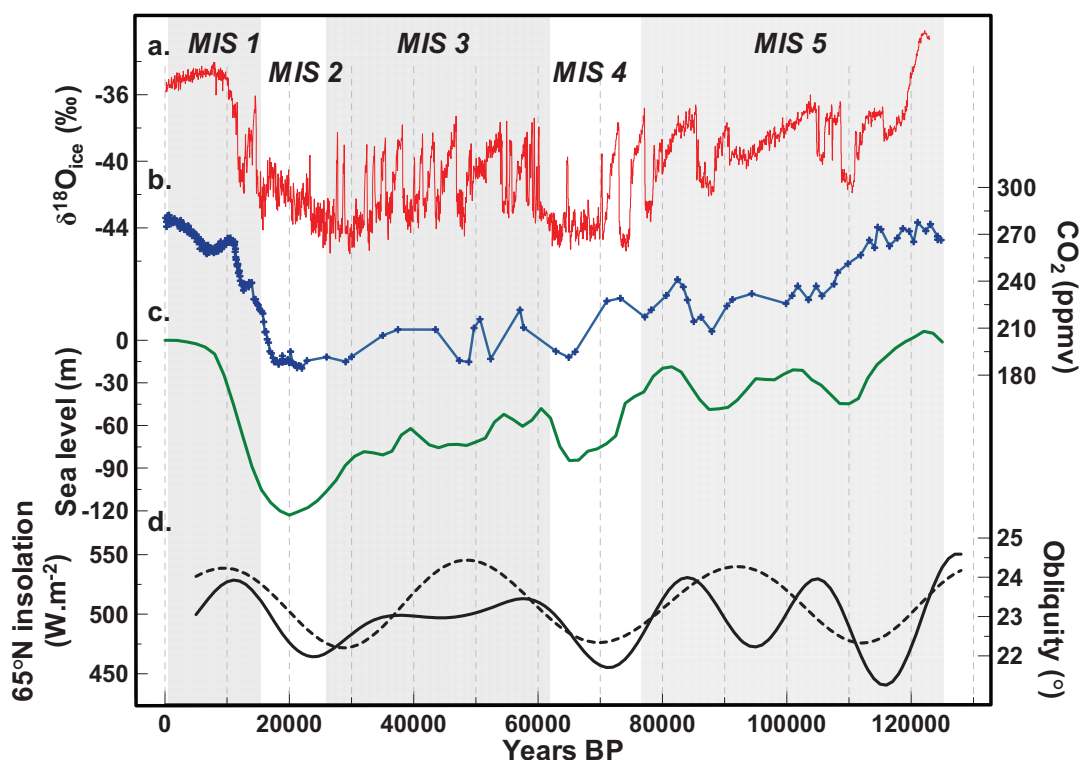
L'alternance de périodes glaciaires (d'une durée de plusieurs dizaines de milliers d'années) et de périodes interglaciaires (d'une dizaine de milliers d'années) caractérise la variabilité climatique du Quaternaire (Imbrie and Imbrie, 1980). A cette échelle, les transitions glaciaires-interglaciaires (ou *déglaciations*) et interglaciaires-glaciaires (ou *entrées en glaciation*) sont déclenchées par les changements dans les distributions saisonnières et en latitude de l'énergie reçue du Soleil, dus aux variations des paramètres orbitaux de la Terre (e.g. Milankovitch, 1941, Raymo et al., 2006 ; Huybers and Wunsch, 2005, Schulz and Zeebe, 2006). Trois paramètres astronomiques qui varient de façon périodique gouvernent les fluctuations à long terme de l'insolation : **(i) l'obliquité** (périodicité de 41 ka) représente l'inclinaison de l'axe de rotation de la Terre par rapport à la perpendiculaire à son plan orbital et gouverne l'ensoleillement annuel aux différentes latitudes et l'intensité des saisons, **(ii) l'excentricité** (périodicités de 100 ka et 400 ka) donne la forme de l'orbite terrestre autour du Soleil (variation depuis un cercle parfait jusqu'à une ellipse) et influence la durée des saisons, **(iii) la précession des équinoxes** (périodicités de 19 ka et 23 ka) indique la position de la Terre sur son orbite lors de l'équinoxe de printemps et influe essentiellement sur le cycle saisonnier d'ensoleillement aux différentes latitudes.

Selon la théorie astronomique des paléoclimats formulée par Milankovitch (1941), les *entrées en glaciation* sont gouvernées par les variations d'ensoleillement en été aux hautes latitudes de l'hémisphère nord. Ainsi l'amorce d'une glaciation est favorisée par un contexte orbital induisant dans ces régions un hiver court et peu rigoureux associé à un été long et frais, qui permet à la neige tombée pendant la saison « froide » de ne pas fondre entièrement pendant la saison « chaude » et ainsi, de s'accumuler années après années pour former progressivement un inlandsis. A ceci s'ajoute le fait que l'extension des surfaces englacées augmente leur pouvoir réfléchissant (*effet d'albédo*) et accélère ainsi le refroidissement par *rétroaction positive*. Néanmoins plusieurs points restent inexplicables par cette théorie comme la prédominance d'un cycle de l'ordre de 100 ka dans les paléo-enregistrements depuis 1 million d'années (Ma ; Figure 0.4). En effet, une cyclicité de 100 ka est caractéristique de l'oscillation de l'excentricité or, l'amplitude des variations d'insolation à cette fréquence est très faible. De plus, l'intervalle de temps entre deux terminaisons glaciaires n'est pas si régulier (Paillard, 2010). Huybers et Wunsch (2005) proposent que cette cyclicité dans les cycles glaciaires-interglaciaires corresponde plutôt à des multiples de l'obliquité ( $2 \times 41 = 82$  ka ou  $3 \times 41 = 123$  ka). Le système climatique doit aussi probablement répondre de façon non

linéaire aux changements orbitaux à cause de liens complexes avec des mécanismes d'amplification propres au système climatique tels que les rétroactions entre variations de volume des calottes de glace (et effet d'albédo associé), de température, de végétation et des teneurs en CO<sub>2</sub> atmosphérique ou encore en vapeur d'eau.

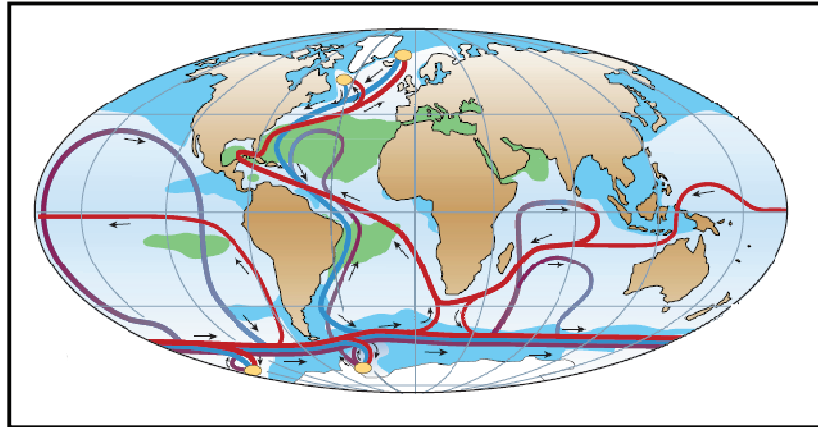
L'évaluation du rôle des différents forçages radiatifs mis en jeu révèle que le CO<sub>2</sub> a contribué de façon majeure à l'amplitude des variations climatiques glaciaires-interglaciaires (e.g. Genthon et al., 1987 ; Lorius et al., 1990 ; Köhler et al., 2010a ; Masson-Delmotte et al., 2010b). Cependant, des incertitudes persistent toujours quant au lien exact entre l'évolution du CO<sub>2</sub> et l'augmentation de la température au cours des *déglaciations*. De nombreuses études en modélisation explorent les mécanismes impliqués (e.g. Sigman and Boyle, 2000 pour une revue; Paillard and Parrenin, 2004) et les différents travaux sur les carottes de glace s'accordent à dire que le début de l'augmentation de la température antarctique précède l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> (600 ± 400 ans, Fischer et al., 1999 ; 800 ± 600 ans, Monnin et al., 2001 ; 800 ± 200 ans, Caillon et al., 2001b) et le réchauffement de l'hémisphère nord (Masson-Delmotte et al., 2010a). Toutefois, des incertitudes importantes sont associées à ces études sur la relation CO<sub>2</sub>-température antarctique. Dans les études de Fischer et al. (1999) et Monnin et al. (2001), l'incertitude est principalement due à l'erreur sur l'estimation de la différence entre l'âge de la glace et l'âge de l'air à une même profondeur estimée via de la modélisation du névé. Louergue et al. (2007) ont montré que le  $\Delta$ age de Dome C était probablement surestimé d'environ 850 ans remettant en cause du même coup, les résultats de Monnin et al. (2001). Le résultat obtenu par Caillon et al. (2001b) est entaché d'une incertitude liée à l'utilisation de la composition isotopique de l'argon comme indicateur de la température dans la phase gaz puisque l'origine physique de ce lien reste mal connue.

Les glaces du Groenland ont révélé des variations climatiques caractérisées par des augmentations rapides de la température (de l'ordre de 8 à 16°C en quelques dizaines d'années, e.g. Huber et al., 2006b) au cours de la dernière période glaciaire (Dansgaard et al., 1984 ; Figure 0.5). La vision du système Terre, perçue jusqu'alors comme lente car contrôlée par les variations d'ensoleillement et l'inertie des calottes de glace s'est vue profondément bouleversée. Ces événements dits de « Dansgaard-Oeschger » (DO) ont également été détectés dans des séries climatiques (sédiments lacustres, pollens, spéléothèmes) à haute résolution (quelques dizaines d'années) à des latitudes tempérées et tropicales suggérant de profondes modifications environnementales (type de végétation, cycle hydrologique, niveau marin ; e.g. Sanchez-Goni et al., 2002 ; Genty et al., 2003 ; Siddall et al., 2008 ; Wang et al., 2008). L'observation de changements importants des teneurs en CH<sub>4</sub> synchrones aux variations abruptes de température suggère également leur large étendue géographique (e.g. Chappellaz et al., 1993 ; Flückiger et al., 2004 ; Huber et al., 2006b ; Louergue et al., 2008) qui a potentiellement affecté l'évolution des sociétés humaines de l'époque (e.g. Sepulchre et al., 2007). De plus, des indices de débâcles d'icebergs ont été identifiés dans les sédiments de l'Atlantique Nord, correspondant à des épisodes climatiques froids appelés « événements de Heinrich » (Heinrich, 1988). Au Stade Isotopique Marin 3 (MIS 3 pour Marine Isotopic Stage 3 ; 30-60 ka), ces événements coïncident systématiquement avec la phase froide (*stade*) des DO qui précèdent de longues phases chaudes (*interstades*) (Bond et al., 1993).



**Figure 0.5.** a. 123 000 years of climatic history recorded in the NorthGRIP water isotopic profile ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) (NorthGRIP c. m., 2004). The NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile illustrates the millennial-scale variability that occurred during the last glacial period. b.  $\text{CO}_2$  measured in air trapped in Vostok and EDC ice cores (Monnin et al., 2001; Petit et al., 1999; Lüthi et al., 2008). c. Sea level variations (Waelbroeck et al., 2002). d. Orbital configuration :  $65^\circ\text{N}$  insolation (full back line) and obliquity (dotted black line) (Laskar et al., 2004). Marine Isotopic Stages (MIS) were defined according to sea level variations (Shackleton, 1987).

L'existence de cette variabilité rapide a été mise en évidence sur les phases glaciaires des derniers 800 ka (Louergue et al., 2008 ; Siddall et al., 2010) mais elle reste principalement étudiée sur la période du MIS 3 en raison du grand nombre d'archives paléoclimatiques disponibles et des contraintes de datation des enregistrements marins (e.g. pour une revue : Voelker et al., 2002). Il en a résulté une vision périodique avec des événements de DO se succédant tous les 1500 ans approximativement (Groottes and Stuiver, 1997). Il a été suggéré que ces événements résultaient d'une combinaison dynamique entre l'océan, la cryosphère (calottes de glace et glace de mer), la végétation et l'atmosphère (e.g. Peterson et al., 2000; Wang et al., 2001; Li et al., 2005 ; Broecker, 2003; Steffensen et al., 2008) mais l'origine exacte de ces perturbations et les mécanismes en jeu restent à définir. Certaines études évoquent des mécanismes d'origine stochastique (e.g. Wunsch, 2006), ou l'importance du forçage solaire (e.g. Schulz, 2002a). D'autres travaux suggèrent le rôle de destructions périodiques des calottes de glace (e.g. van Kreveld et al., 2000) ou encore des oscillations internes entre les calottes de glace, l'océan et l'atmosphère qui induisent des perturbations de la circulation océanique Nord-Atlantique (ou *AMOC* pour Atlantic Meridional Overturning Circulation) par le biais de flux d'eau douce (e.g. Broecker, 1990; MacAyeal, 1993; Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Schulz, 2002b ; Alvarez-Solas et al., 2010).



**Figure 0.6. Simplified cartoon of the global thermohaline circulation.** Near-surface waters (red lines) flow towards three main deep-water formation regions (in the northern North Atlantic, the Ross Sea and the Weddell Sea; yellow ovals) and recirculate at depth (deep currents shown in blue, bottom currents in purple; green shading indicates salinity above 36‰, blue shading indicates salinity below 34‰). Modified by Rahmstorf, 2002 from the original of Broecker et al., 1985.

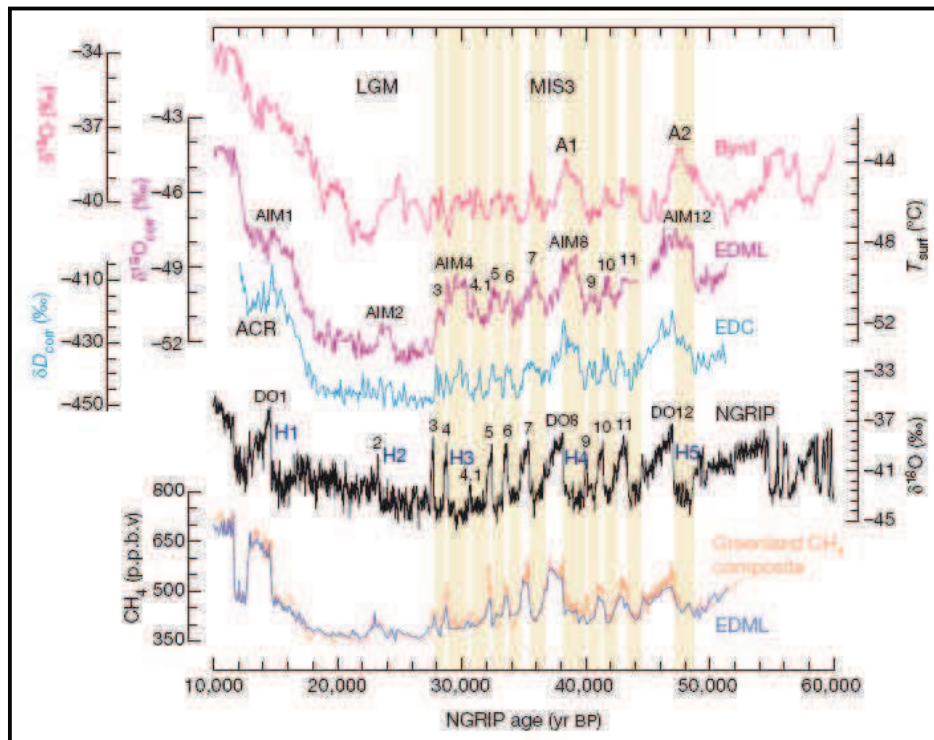
Le forage groenlandais de NorthGRIP révèle une variabilité climatique qui débute dès l'entrée en glaciation, i.e. un contexte de volume de glace réduit (~116 ka, NorthGRIP c. m., 2004). Cependant, les événements rapides sont moins fréquents pendant le MIS 5 (130-75 ka) et le MIS 4 (75-60 ka) qu'au MIS 3 (Ditlevsen et al., 2007 ;Schulz, 2002b), tandis qu'un seul événement rapide se produit au cours du dernier maximum glaciaire (20-30 ka) (Figure 0.5). Dans ce cadre là, il semble important de comparer précisément la variabilité climatique rapide dans différents contextes climatiques pour identifier le rôle de l'état de base du système (volume des glaces, niveau de gaz à effet de serre, contexte orbital) sur le déclenchement de variations millénaires. *Dans cette thèse, nous tacherons de répondre à deux questions qui se rattachent à cette problématique : comment se met en place la variabilité climatique rapide de la dernière période glaciaire (structure, amplitude, durée) ? Quel est le lien entre la variabilité climatique rapide et les variations climatiques à l'échelle orbitale ?*

Dans l'hémisphère sud, l'Antarctique enregistre des variations climatiques millénaires de moindre amplitude et plus lentes (appelées AIM pour Antarctic Isotopic Maximum) dont la phase de réchauffement coïncide avec la phase froide de l'événement rapide du Groenland et dont la phase de refroidissement commence au moment du réchauffement abrupt dans le nord (Blunier and Brook, 2001; Blunier et al., 1998 ; EPICA c. m., 2006). Ces résultats ont permis de formaliser l'existence d'une *bascule bipolaire* entre les deux hémisphères liée à l'intensité de l'AMOC (Broecker, 1998 ; Figure 0.5). Dans le cas d'une AMOC active, de la chaleur est transportée vers l'Atlantique Nord induisant un réchauffement des hautes latitudes nord et un refroidissement des hautes latitudes sud (Crowley, 1992). Si l'AMOC s'arrête, la chaleur n'est plus transportée vers le nord mais s'accumule dans l'Océan Austral : cela induit un refroidissement de l'hémisphère nord et un réchauffement de l'hémisphère sud.

Ce mécanisme de bascule bipolaire a été étudié depuis avec des modèles de différentes complexités (e.g. Stocker et al., 1992; Rind et al., 2001; Vellinga and Wood, 2002; Knutti et al., 2004). Le cadre théorique le plus simple a été formulé par Stocker et Johnsen (2003) avec un modèle conceptuel ajoutant à un simple effet de bascule, un réservoir de chaleur



représentatif de l'Océan Austral. Ce modèle permet de représenter les données obtenues dans les forages profonds et en particulier, le fait qu'un refroidissement brutal au Groenland puisse induire un réchauffement progressif en Antarctique. Les résultats récents du second forage EPICA foré à Kohnen Station (EDML pour EPICA Dronning Maud Land) valident cette théorie en établissant un lien entre l'amplitude des maxima isotopiques antarctiques et la durée des épisodes du Groenland sur la période du MIS 3 tandis que les données marines confirment l'importance de l'Océan Austral dans la modulation du mécanisme de bascule bipolaire (Barker et al., 2009). *Toutefois, le transfert inter-hémisphérique des signaux climatiques se fait-il de la même façon au cours de toute la période glaciaire et peut-il se résumer à une simple « bascule bipolaire thermique » ? Les paramètres ajustables du modèle conceptuel qui permettent de représenter les données sont-ils à vocation universelle ?*



**Figure 0.7. Millennial-scale climatic variations over MIS 3 (EPICA c. m., 2006). LGM : Last Glacial Maximum, AIM : Antartic Isotopic Maximum, ACR : Antartic Cold Reversal, MIS : Marine Isotopic Stage, H: Heinrich events, DO: Dansgaard Oeschger events.**

#### 4. L'intérêt et la difficulté d'obtenir une chronologie précise des forages profonds

Les carottes de glace sont une archive difficile à dater puisque d'une part une datation absolue continue n'est pas possible via des techniques radiométriques telles que celles utilisées pour dater les enregistrements continentaux et marins (e.g. Carbone 14, Uranium-Thorium, Argon-Argon, etc...). D'autre part, l'exploitation de cette archive nécessite avant tout l'établissement de deux datations : une datation pour la glace et une datation pour le gaz. En effet, l'air étant isolé de l'atmosphère uniquement à la base du névé (partie poreuse de la

calotte de glace), il en résulte une différence d'âge entre la glace et l'air à une même profondeur, notée par la suite  $\Delta\text{age}$ .

Mise à part pour les forages groenlandais ou les sites côtiers antarctiques bénéficiant d'un fort taux d'accumulation (10-20 cm équivalent (eq.) glace  $\text{an}^{-1}$ ), la méthode de datation absolue la plus naturelle, i.e. par comptage de couches annuelles (e.g. Svensson et al., 2008) ne s'applique pas. Pour les échelles de temps couvrant plusieurs cycles glaciaires-interglaciaires, les datations des forages profonds se font alors par calage orbital, c'est à dire que les enregistrements climatiques présentant les fréquences orbitales sont synchronisées avec une série temporelle d'insolation (e.g. Petit et al., 1999 ; Shackelton, 2000). Ceci ne permet pas de contraindre le lien entre les variations climatiques et les variations d'insolation. Pourtant, ceci est nécessaire pour pouvoir comprendre dans leur globalité les causes et les rétroactions qui ont engendré l'alternance des cycles glaciaires-interglaciaires du dernier million d'années avec les particularités que cela comporte (e.g. le paradoxe du cycle à 100 ka). Récemment un nouveau traceur, le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , a été utilisé pour fournir une datation absolue des forages profonds d'Antarctique de l'Est (Dome F, Kawamura et al., 2007b ; Vostok, Suwa and Bender, 2008a) sur les quatre derniers cycles climatiques. *Au cours de ce travail, nous étudierons la possibilité d'améliorer la datation absolue du forage offrant le plus vieil enregistrement paléoclimatique glaciaire (le forage EPICA Dome C, EDC) à partir du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$ .*

L'évolution du  $\Delta\text{age}$  le long des forages profonds est estimée via des modèles de densification du névé forcés par les paramètres de surface que sont la température et le taux d'accumulation (e.g. Arnaud et al., 2000; Goujon et al., 2003). Une estimation correcte est essentielle afin de quantifier précisément la relation de phase entre les variations de température et de  $\text{CO}_2$  au cours des déglaciations. Au Groenland, l'incertitude sur le  $\Delta\text{age}$ , de l'ordre de 10%, ne dépasse pas une centaine d'années (e.g. Goujon et al., 2003). Cependant, les problèmes de production in-situ de  $\text{CO}_2$  ne permettent pas actuellement de remonter à la concentration fossile en  $\text{CO}_2$  dans les carottes groenlandaises (Anklin et al., 1995). Le  $\Delta\text{age}$  peut atteindre des valeurs très importantes (7000 ans) pour les sites centraux d'Antarctique de l'Est, entachées d'une grande incertitude (de l'ordre de 20% ; Arnaud et al., 2000). Réduire l'erreur sur les datations gaz-glace nécessite d'une part, l'utilisation d'enregistrements issus de sites de forage à fort taux d'accumulation (e.g. Kohnen Station, Berkner Island, Talos Dome) qui offrent un  $\Delta\text{age}$  et une incertitude associée plus petits que les sites centraux antarctiques (e.g. Vostok, Dome C, Dome F). D'autre part, notre connaissance sur la structure des névés glaciaires en Antarctique doit être améliorée afin d'intégrer dans les modèles estimant l'évolution du  $\Delta\text{age}$  une représentation plus réaliste de la structure du névé en période glaciaire (e.g. Arnaud et al., 2000 ; Goujon et al., 2003). Réduire l'incertitude sur le  $\Delta\text{age}$  passe également par une estimation correcte des paramètres de forçage (température et accumulation). *Nous tâcherons d'apporter de nouvelles informations sur la structure des névés antarctiques en période glaciaire et leur dynamique d'évolution lors d'une déglaciation et sur le rôle des paramètres de surface.*

Pour terminer, l'étude des relations entre variations climatiques dans les deux hémisphères ne nécessite pas d'avoir une datation absolue. Par contre, il est indispensable de

construire un cadre chronologique commun entre les archives antarctiques et groenlandaises (e.g. Bender et al., 1994b ; Blunier et al., 1998). La méthode utilisée classiquement se base sur les gaz mesurés dans les bulles d'air : la concentration en méthane ( $\text{CH}_4$ ) et la composition isotopique de l'oxygène (ou  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) ont un temps de résidence dans l'atmosphère (10 ans et 1200 ans respectivement) dépassant le temps de mélange interhémisphérique (1 an). Leurs variations passées vont ainsi être enregistrées de manière simultanée dans les deux hémisphères. Mise à part les travaux pionniers de Bender et al. (1994b) utilisant le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , les études sur la bascule climatique entre les deux hémisphères se sont basées essentiellement sur la synchronisation des signaux de  $\text{CH}_4$  et ont montré que des incertitudes supérieures à 500 ans persistaient pour les périodes de temps où les variations de  $\text{CH}_4$  étaient faibles et où le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en raison de ses variations lentes ne constituait pas un marqueur stratigraphique complémentaire précis (Blunier et Brook, 2001). *Il nous a été nécessaire d'obtenir des enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à plus haute résolution sur les enregistrements antarctiques (Severinghaus et al., 2009) afin de déceler les variations millénaires superposées aux variations orbitales du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  mises en évidence dans l'enregistrement de NorthGRIP (Landais et al., 2007) et de les utiliser pour progresser dans la synchronisation nord-sud des enregistrements climatiques.*

## 5. Objectifs de la thèse et apport de l'information délivrée par l'air piégé dans les glaces polaires

Cette thèse représente un travail expérimental important centré sur la mesure et l'interprétation de la composition isotopique et élémentaire de l'air progressivement emprisonné lors du processus de transformation de la neige en glace et qui se retrouve piégé sous forme de bulles.

**(i) Les isotopes de l'air** (azote, argon, krypton) sont affectés par des processus de fractionnements isotopiques d'origine gravitationnelle, thermique dans le cas de variations de température abruptes (Sowers et al., 1992 ; Severinghaus et al., 1998). Ils apportent des contraintes sur la structure des névés antarctiques en période glaciaire (e.g. Landais et al., 2006a) et sont également utilisés comme outils de paléothermométrie au Groenland (e.g. Severinghaus et al., 1998).

**(ii) Le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$**  varie en lien avec l'insolation locale (Bender, 2002) et est utilisé pour obtenir des datations absolues par calage orbital (e.g. Kawamura et al., 2007a).

**(iii) Les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et la concentration en  $\text{CH}_4$**  permettent de construire des échelles d'âge communes entre les enregistrements antarctiques et groenlandais (e.g. Bender et al., 1994b ; Blunier et al., 1998). Notons également que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est un marqueur de la biosphère continentale, marine et du cycle hydrologique aux basses latitudes (Bender et al., 1995 ; Severinghaus et al., 2009 ; Landais et al., 2010b).

Ces mesures contribueront à répondre à des questions clés introduites précédemment qui sont ici regroupées autour de deux axes :

### Amélioration des chronologies des carottes de glace

**(i)** Quelle est la structure des névés antarctiques en période glaciaire, leur dynamique d'évolution lors d'une déglaciation et l'impact des modifications des paramètres de surface ?



- (ii) Est-il possible d'améliorer la datation absolue du forage offrant le plus vieil enregistrement paléoclimatique glaciaire (le forage EDC) à partir du rapport  $O_2/N_2$  ?
- (iii) Comment progresser dans la synchronisation nord-sud des enregistrements climatiques issus des carottes de glace ?

### **Caractérisation des variations climatiques abruptes au Groenland et étude de la bascule bipolaire au début de la dernière période glaciaire**

- (i) Comment se met en place la variabilité climatique rapide de la dernière période glaciaire (structure, amplitude, durée) ?
- (ii) Quel est le lien entre la variabilité climatique rapide et les variations climatiques à l'échelle orbitale ?
- (iii) Le transfert inter-hémisphérique des signaux climatiques entre les deux hémisphères se fait-il de façon semblable tout au long de dernière période glaciaire et peut-il se résumer à une simple « bascule bipolaire thermique » ?

Le travail présenté a été réalisé principalement au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) mais a également bénéficié d'une étroite collaboration avec Jérôme Chappellaz et Daphné Buiron (Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement, LGGE, Grenoble) pour la mesure de la concentration de méthane. Nous nous sommes également rendues au Scripps Institution of Oceanography (SIO, Etats Unis) pour mesurer la composition isotopique des gaz rares (krypton, argon) en collaboration avec Jeff Severinghaus et Kenji Kawamura (National Institute of Polar Research, Japon).

## **6. Organisation du manuscrit**

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres dont les trois derniers sont consacrés à nos résultats et leurs interprétations.

Le **Chapitre I** met en place le cadre de notre étude en présentant les sites des forages étudiés, en abordant les processus physiques qui affectent le névé et qui sont nécessaires pour comprendre l'information issue de *la composition isotopique de l'air piégé dans la glace*. L'intérêt propre à chacun des outils isotopiques mesurés est ensuite décrit.

Le **Chapitre II** décrit les différentes techniques expérimentales et analytiques utilisées pour extraire le gaz des bulles d'air et adaptées à la mesure des rapports isotopiques de l'azote, de l'oxygène, de l'argon et du krypton ainsi que du rapport élémentaire oxygène sur azote et la concentration en méthane. Nous discutons également ici, de la précision de nos mesures en lien avec la qualité de la glace affectée par des processus pré- et post-forage.

Le **Chapitre III** est consacré à une étude des processus physiques dans les névés polaires au cours des terminaisons climatiques qui se base principalement sur de nouvelles données de la composition isotopique de l'air piégé dans les glaces des forages EPICA, Berkner Island et Talos Dome. En particulier, nous avons effectué les premières mesures des isotopes du krypton sur les carottes EPICA de Dome C et de Dronning Maud Land (DML) qui apportent de nouvelles contraintes sur la structure des névés polaires antarctiques en période glaciaire.

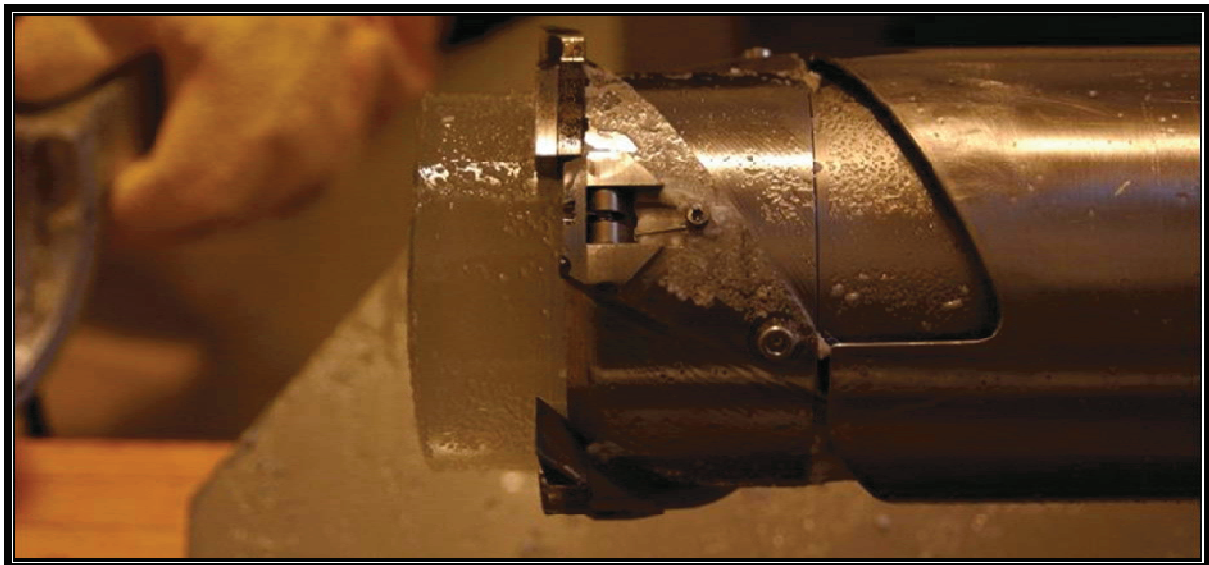
Le **Chapitre IV** est consacré à la datation des carottes de glace. Tout d'abord, il détaille le potentiel de l'utilisation du rapport  $O_2/N_2$  mesuré dans la carotte EDC comme nouvelle contrainte pour la datation absolue de ce forage. La construction d'une échelle d'âge commune couvrant la période 80-123 ka entre la carotte de NorthGRIP et la carotte EPICA DML (EDML) via l'utilisation de marqueurs stratigraphiques ( $\delta^{18}O_{atm}$  et  $CH_4$ ) mesurés dans l'air est ensuite décrite.

Cette datation commune couvrant le MIS 5 est à la base du travail présenté dans le **Chapitre V** puisqu'il décrit la variabilité climatique rapide enregistrée à l'entrée en glaciation et la transmission de ce signal entre les deux hémisphères. Une étude multi-proxies est ensuite effectuée sur le premier événement rapide se produisant pendant l'entrée en glaciation, l'événement de Dansgaard-Oeschger 25 (DO 25, ~116 ka).

Les **annexes** présentent les articles co-signés qui résultent de travaux en collaboration dans la communauté de glaciologie et de paleocéanographie.



**Chapitre I.**  
**L'archive glaciaire : sites de forage et analyses de l'air piégé dans la glace**

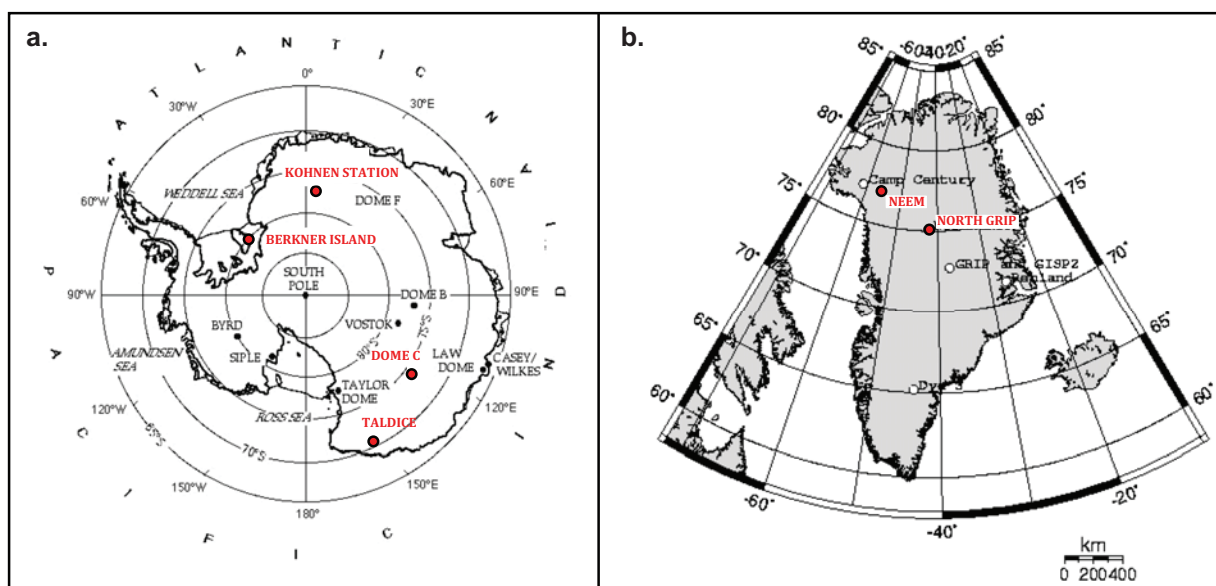


*Drill head with cutters and core catchers (NEEM, 2009, source : [www.neem.ku.dk](http://www.neem.ku.dk))*



## Introduction

Le tout premier forage de glace profond a été effectué en 1966 sur le site de Camp Century au Groenland. Depuis lors, les programmes de forage se sont multipliés au Groenland comme en Antarctique (Figure I.1). Ces initiatives, au départ nationales (i.e. le programme américain de forage à GISP2, le programme danois de forage à GRIP, ...) sont désormais le fruit de collaborations européennes (i.e. les forages EPICA en Antarctique) et internationales (i.e. le forage groenlandais NEEM, le programme *International Partnership in Ice Core Sciences* ou « IPICS »). Chaque nouveau forage est un défi technique qui passe par le choix du site, la construction du camp, le forage lui-même puis le rapatriement des échantillons en laboratoire sans rompre la chaîne du froid, sans oublier le lourd travail de logistique lié au travail en région polaire. La participation à une mission de terrain en Août 2009 dans le cadre du forage profond à NEEM a été l'occasion de découvrir ces importants moyens mis en œuvre et de participer concrètement au travail de découpe et d'analyses préliminaires effectuées au fur et à mesure de l'avancement du forage. Associées aux prouesses expérimentales des scientifiques, les séries climatiques extraites des glaces polaires contribuent à la compréhension du système climatique et le forage de Vostok constitue un bel exemple. En atteignant la profondeur record de 3623 m en 1998, il offrait alors le premier enregistrement des variations de température sur les 420 000 dernières années ainsi que l'évolution parallèle des concentrations en gaz à effet de serre mesurées dans les bulles d'air (Petit et al., 1999).



**Figure I.1. Main deep ice coring sites in a. Antarctica and b. Greenland. Sites studied in this thesis are reported in red.**

Notre travail s'est basé sur des forages plus récents que nous passons en revue dans ce chapitre (Figure I.1). Nous aborderons ensuite la signification des paramètres que nous avons mesurés dans l'air piégé dans la glace : la composition isotopique et élémentaire de l'air ainsi que la concentration en méthane.

## **1. Présentation des sites de forages profonds**

Au vu des objectifs de la thèse, nous avons exploité des forages de glace pouvant nous offrir :

- des enregistrements avec une résolution permettant d'aborder la variabilité climatique à l'échelle millénaire au Groenland et en Antarctique pendant l'entrée en glaciation et le début de la période glaciaire : les forages EDML dans le secteur Atlantique de l'Antarctique et NorthGRIP au Groenland,
- un enregistrement couvrant plusieurs cycles glaciaire-interglaciaire dans le but de tester la méthode de datation orbitale des forages profonds via le rapport  $O_2/N_2$  : le forage EDC en Antarctique,
- des enregistrements permettant d'élargir notre connaissance de la structure des névés antarctiques en région côtière. Alors que les enregistrements climatiques obtenus sur le plateau central montrent une bascule bipolaire avec les enregistrements groenlandais (i.e. EDML, EPICA c. m., 2006), les résultats obtenus à Taylor Dome (secteur de la Mer de Ross ; Figure I.1) ont d'abord suggéré au contraire, une tendance climatique similaire avec les variations enregistrées au Groenland (Steig et al., 1998). Si ces résultats ont depuis été remis en question (Mulvaney et al., 2000) suite à l'identification de hiatus lié à une accumulation anormalement faible (Morse et al., 1998), la question de savoir si l'Antarctique se comporte comme une seule entité ou si elle présente une forte variabilité climatique régionale reste importante. Dans ce cadre-là, l'étude de nouveaux enregistrements glaciaires côtiers est indispensable (e.g. les forages antarctiques à Berkner Island et à Talos Dome).

### **1.1. Forages antarctiques**

#### **1.1.1. Les forages EPICA**

Le projet *European Project for Ice Coring in Antarctica* (EPICA) a permis le financement de deux forages profonds en Antarctique de l'Est (Figure I.1). Le site de **Dome C** a été choisi dans le but d'obtenir un enregistrement climatique continu remontant le plus loin dans le temps (au moins 500 000 ans). En parallèle, en allant forer de la glace sur le plateau de Dronning Maud Land, à Kohnen Station, l'objectif était d'avoir un enregistrement du dernier cycle climatique dans le secteur Atlantique de l'Océan Austral et ayant une résolution comparable à celle des sites Groenlandais.

Le forage effectué sur le plateau central à Dome C (EDC) a permis d'obtenir des informations uniques sur les variations climatiques des 800 000 dernières années. Nous ne donnons ici que quelques uns des résultats principaux. Les reconstitutions de température basées sur la mesure des isotopes de l'eau montrent que la succession de cycles glaciaires-interglaciaires a changé de rythme il y a 400 000 ans : avant cette limite, les périodes interglaciaires étaient moins chaudes mais plus longues (exception faite du plus vieil interglaciaire à ~780 ka, le MIS 19) que ce qui est observé sur les quatre derniers interglaciaires (EPICA c. m., 2004). Jouzel et al. (2007) suggèrent que cela répond à une interaction particulière entre les paramètres d'obliquité et de précession. La carotte EDC permet d'affirmer via la mesure de la teneur en méthane que la variabilité climatique rapide est une caractéristique qui se retrouve au cours des huit dernières périodes glaciaires

(Loulergue et al., 2008) avec potentiellement un mécanisme de bascule bipolaire en marche dès le MIS 18 (variations millénaires identifiées entre 778 et 752 ka, Lüthi et al., 2008). Les mesures des composés chimiques et de la teneur en poussière dans la glace ont permis entre autre d'évaluer les variations d'étendue de glace de mer dans le secteur indien de l'Océan Austral (Wolff et al., 2006) et de montrer un couplage important entre le climat antarctique et celui des basses latitudes en période glaciaire, en association avec une circulation atmosphérique différente de celle qui s'effectuait en période interglaciaire (Lambert et al., 2008).

La carotte forée en région côtière à **Kohnen Station** (EDML) offre un enregistrement détaillé du dernier cycle glaciaire-interglaciaire. Ce site situé sur une ligne de crête est sujet à une dynamique d'écoulement de la glace plus complexe et une sensibilité aux variations de la configuration de la calotte plus importante que pour un site situé au sommet d'un dôme (Huybrechts et al., 2007). Si l'interprétation en terme climatique du profil isotopique s'en voit plus difficile (EPICA c. m., 2006, Stenni et al., 2010), la localisation et les caractéristiques de surface de Kohnen Station font de la carotte EDML, un enregistrement privilégié des variations climatiques rapides au cours de la dernière période glaciaire dans le secteur atlantique du continent. Faisant face au Groenland, son profil isotopique à haute résolution temporelle a ainsi permis de mettre en évidence une contrepartie antarctique systématique aux événements rapides enregistrés dans la carotte de NorthGRIP entre 25 et 50 000 ans (EPICA c. m., 2006) et donc de généraliser la caractérisation d'une bascule climatique pour les événements de DO courts et de faible amplitude du MIS 3 (Stocker and Johnsen, 2003).

### **1.1.2. Le forage de Berkner Island**

Ce forage est le résultat d'une collaboration franco-britannique (British Antarctic Survey, Université East Anglia, LGGE, LSCE) et permet l'obtention d'informations climatiques dans le secteur de la Mer de Weddell (Antarctique de l'Ouest ; Figure I.1), zone de formation des eaux antarctiques profondes, et dans une région où la calotte glaciaire montre actuellement une forte sensibilité au changement climatique (e.g. Steig et al., 2009). De plus, ce site possède une configuration particulière : actuellement, la calotte de Berkner Island, constitue une calotte indépendante de la calotte Antarctique et le site de forage se situe au sommet du dôme Sud (Mulvaney et al., 2007). Les mesures préliminaires de teneur en air montrent que lors de la déglaciation, la calotte a subi d'importants changements d'altitude (R. Mulvaney, D. Raynaud, comm. pers.). Ceci a certainement modifié la topographie de surface. Cela implique probablement une dynamique d'écoulement qui va compliquer l'interprétation des variations des paramètres enregistrés en terme climatique. C'est pourquoi, si elle reste bien placée pour enrichir le débat sur les séquences d'événements nord-sud, elle constitue surtout un enregistrement unique de l'évolution dynamique de la calotte de Berkner Island et de la calotte ouest antarctique au cours de la dernière transition glaciaire-interglaciaire.

### **1.1.3. Le forage TALDICE**

Le projet européen *TALos Dome Ice Core* (TALDICE) a permis le forage d'une carotte de glace sur le site de Talos Dome, situé dans le même secteur antarctique que le site de Taylor Dome, le secteur de la Mer de Ross (Figure I.1). Ce projet ainsi que celui de Berkner Island représentent des maillons importants de IPICS, en particulier dans le cadre de



l'axe de recherche « The IPICS 40,000 year network : a bipolar record of climate forcing and response ». Cet axe de recherche vise à multiplier les forages sur le pourtour de la côte antarctique afin de mieux connaître les différences climatiques d'une région à l'autre du continent, en particulier au cours de la dernière déglaciation. La carotte TALDICE permet ainsi de trancher définitivement sur la singularité du secteur de la Mer de Ross suggéré à Taylor Dome puisque les résultats obtenus confirment un schéma de bascule bipolaire cohérent avec celui observé sur les sites du plateau central (Stenni et al., soumis ; Annexe 1) et également à Berkner Island (R. Mulvaney, comm. pers.).

## **1.2. Forages Groenlandais**

### **1.2.1. Le forage NorthGRIP**

Alors qu'elles ont toutes deux mis en lumière les variations climatiques rapides de la dernière période glaciaire de -11 000 à -110 000 ans, les carottes de GRIP (Johnsen et al., 1992) et GISP2 (Grootes et al., 1993) situées à Summit ont montré des enregistrements paléoclimatiques différents avant 100 000 ans, liés à des perturbations du flux de la glace à proximité du socle rocheux (Chappellaz et al., 1997b ; Landais et al., 2003c ; Landais et al., 2004d ; Suwa et al., 2006). C'est pourquoi le site de NorthGRIP a été choisi avec un socle rocheux plat et une accumulation légèrement plus faible qu'à GRIP (19 cm eq. glace an<sup>-1</sup> au lieu de 23 cm eq. glace an<sup>-1</sup> à GRIP). En raison d'un flux géothermique élevé, le forage de NorthGRIP enregistre uniquement la fin du dernier interglaciaire (~123 000 ans) mais a permis d'identifier et de caractériser les premiers événements rapides de la période glaciaire (NorthGRIP c. m., 2004 ; Landais et al., 2006b). De plus, l'amincissement des couches en profondeur sous l'effet du flux lent de la glace est beaucoup moins important que ce qui était attendu, permettant ainsi d'avoir une résolution temporelle accrue sur la fin du dernier interglaciaire et l'entrée en glaciation. La datation absolue de l'enregistrement par comptage des couches annuelles, GICC05 pour *Greenland Ice Core Chronology 2005*, couvre actuellement les 60 000 dernières années (Svensson et al., 2008) et sera prochainement prolongée puisque l'épaisseur des couches annuelles est encore de l'ordre de 1,1 cm à 2900 m de profondeur (~105 000 ans ; NorthGRIP-community-members, 2004 ; Thèse de M. Winstrup, Université de Copenhague, Danemark).

### **1.2.2. Le forage NEEM**

Obtenir un enregistrement groenlandais complet de l'interglaciaire précédent, l'Éémien, reste toujours un défi puisque la fonte de la glace basale à NorthGRIP a empêché la conservation d'un signal climatique au delà de 123 000 ans. C'est dans ce cadre-là que se place le forage profond en cours au site de NEEM (*North Greenland Eemian Ice Drilling*) dans le nord du Groenland (Figure I.1, Table I.1), un projet porté par l'Université de Copenhague au Danemark et treize autres nations associées. La première saison de forage en 2009 s'est terminée avec un record mondial de glace forée en une saison, soient 1757.8 m de glace et le socle rocheux pourrait être atteint à la fin de la saison 2010. En parallèle au forage profond, des programmes scientifiques annexes sont menés, en particulier, le forage de carottes courtes et le prélèvement d'air du névé.

1.3. Synthèse

Les caractéristiques physiques et géographiques des sites de forages profonds qui ont bénéficié d'une attention particulière au cours de ce travail de thèse sont présentées dans la Table I.1.

	ANTARTICA				GREENLAND	
	EDC	EDML	Berkner Island	TALDICE	NorthGRIP	NEM
Geographical name	Dome C	Kohnen Station	Berkner Island	Talos Dome		NEM
Location	75°06'S, 123°23'E	75°00'S, 00°07'E	79°34'S, 45°46.90W	159°11'E, 72°49'S	75.10°N, 42.32°W	77°45'N, 51°06'W
Altitude	3233 m	2892 m	890 m	2315 m	2921 m	2484 m
Mean annual temperature	-54.5°C	-44.6°C	-26°C	-41°C	-32°C	-29
Accumulation rate	2.8 cm ice eq. yr <sup>-1</sup>	6.4 cm ice eq. yr <sup>-1</sup>	13 cm ice eq. yr <sup>-1</sup>	8 cm ice eq. yr <sup>-1</sup>	19 cm ice eq. yr <sup>-1</sup>	22 cm water eq. yr <sup>-1</sup>
Ice thickness	3309 ±22 m	2750 ± 50 m	947 m	1795 m	3085 m	2542 m
Drilling depth	3270.2 m	2774.2 m	940 m	1620 m	3085 m	
Time span	~800 ka	~140 ka	~120 ka	~300 ka	~123 ka	>120 ka

Table I.1. Physical and geographical data on the studied Antarctic and Greenlandic ice cores (J.-M. Barnola, com. pers; Mulvaney et al., 2000; Parrenin et al., 2007a; EPICA c. m. 2006 ; EPICA c. m., 2004; NorthGRIP c. m., 2004; Stenni et al., submitted ; Steen-Larsen et al., in revision). Accumulation rate is given in cm ice eq. yr<sup>-1</sup> (1 cm ice eq. yr<sup>-1</sup> is equivalent to 9 kg.m<sup>-2</sup>.yr<sup>-1</sup>).

## 2. Composition isotopique et élémentaire de l'air piégé dans la glace

Les carottes de glace sont les seules archives paléoclimatiques donnant accès à une mesure « directe » de la teneur en gaz à effet de serre grâce aux bulles d'air emprisonnées dans la glace (e.g. pour le CO<sub>2</sub>, Barnola et al., 1987 ; Monnin et al., 2001 ; Lüthi et al., 2008 ; pour le CH<sub>4</sub>, Chappellaz et al., 1990 ; Loulergue et al., 2008 ; pour le N<sub>2</sub>O, Schilt et al., 2010). Dans les années 80-90, des recherches se sont également orientées vers l'étude de la composition isotopique de l'air piégé dans ces bulles (Bender et al., 1985, Sowers et al., 1989 ; Sowers et al., 1992; Sowers et al., 1991). Depuis ces premières études, les travaux se sont multipliés mettant en évidence l'intérêt d'utiliser la composition isotopique de l'azote et de l'argon comme outil de paléothermométrie au Groenland (e.g. Severinghaus et al., 1998, Lang et al., 1999 ; Leuenberger et al., 1999), mais aussi dans le but de mieux contraindre la structure des névés polaires (e.g. Landais et al., 2006a pour une revue). La composition isotopique de l'oxygène représente également un marqueur de l'évolution des biosphères marine et continentale ainsi que du cycle hydrologique (e.g. Bender et al., 1994c). Avant de passer en revue ces différentes applications, nous décrivons tout d'abord sur les éléments mesurés et les processus de fractionnements isotopiques qui les affectent en lien avec la diffusion moléculaire au sein du névé.

### 2.1. Les éléments mesurés au cours de cette thèse

Les teneurs en isotopes de l'eau ou en isotopes de l'air piégé dans la glace sont exprimées par la variation  $\delta$  du rapport  $R_{ech}$  d'un isotope lourd à un isotope léger dans un échantillon par rapport à un standard  $R_{st}$  (dans le cas des teneurs isotopiques de l'air, le standard utilisé est l'air sec atmosphérique actuel). La variation  $\delta$  dans le cas de l'azote s'exprime ainsi :

$$\delta^{15}N = \left( \frac{(^{15}N/^{14}N)_{ech}}{(^{15}N/^{14}N)_{st}} - 1 \right) \times 1000 \quad (E.I.1)$$

Les teneurs isotopiques de l'azote ( $^{15}N/^{14}N$ ), l'argon ( $^{40}Ar/^{36}Ar$ ) et le krypton ( $^{86}Kr/^{82}Kr$ ) sont considérées comme constantes sur la période de temps étudiée étant donnés leurs temps de résidence respectifs dans l'atmosphère (Table I.2). En effet, l'influence biosphérique sur la teneur isotopique de l'azote est négligeable et l'utilisation importante de composés azotés dans les engrais n'a pas de conséquences significatives sur les proportions isotopiques (Mariotti, 1983 ; Sowers et al., 1989). De plus, le dégazage de la Terre influe sur la composition isotopique de l'argon atmosphérique avec une dérive de l'ordre de 0.07‰ par million d'années (Bender et al., 2008). Cela signifie que pour les périodes de temps étudiées, tout changement dans la teneur isotopique en ces éléments est uniquement lié à des processus physiques qui ont lieu au sein du névé et qui vont se produire avant le piégeage de l'air à sa base.

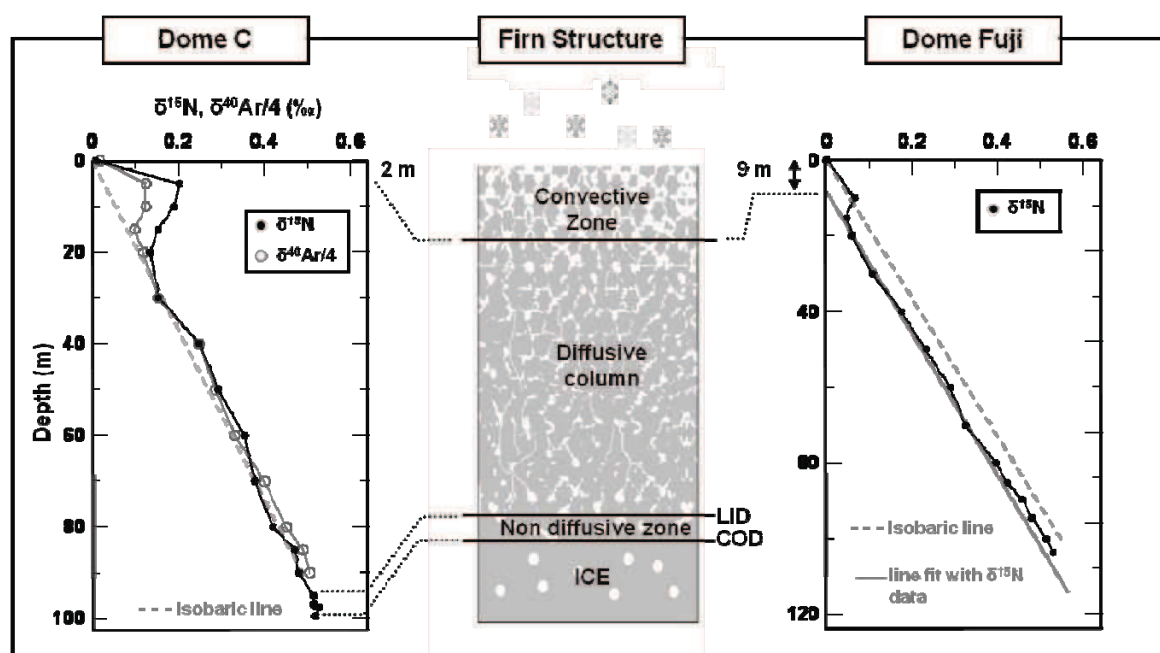
Contrairement aux rapports isotopiques précédents, les rapports isotopiques de l'oxygène varient dans l'atmosphère au cours du temps. Le rapport  $^{18}O/^{16}O$  est communément utilisé et l'on définit le  $\delta^{18}O_{atm}$  comme le  $\delta^{18}O$  de l'O<sub>2</sub> mesuré et corrigé des fractionnements isotopiques qui ont lieux dans la zone diffusive du névé (§ 2.2.1).

Isotope	Masse atomique (ma/u)	Natural Abundance (%)
<b>Nitrogen (78% of terrestrial atmosphere)</b>		
<sup>15</sup> N	15.00011	0.368
<sup>14</sup> N	14.00307	99.632
<b>Oxygen (21% of terrestrial atmosphere)</b>		
<sup>18</sup> O	17.9991610	0.2
<sup>16</sup> O	15.99491461956	99.762
<sup>17</sup> O	16.99913170	0.038
<b>Argon (0.93% of terrestrial atmosphere)</b>		
<sup>40</sup> Ar	39.9623837	0.3365
<sup>38</sup> Ar	37.9627325	0.0632
<sup>36</sup> Ar	35.96754552	99.6003
<b>Krypton (1.10<sup>-4</sup> % of terrestrial atmosphere)</b>		
<sup>86</sup> Kr	85.910610	17.3
<sup>84</sup> Kr	83.911507	57.0
<sup>83</sup> Kr	82.91413	11.5
<sup>82</sup> Kr	81.913485	11.6
<sup>80</sup> Kr	79.91637	2.25
<sup>78</sup> Kr	77.920386	0.35

*Table I.2. Elements and isotopes measured in the trapped air during this PhD thesis.*

## 2.2. Structure du névé et fractionnements isotopiques associés

Différents stades de densification se produisent entre le dépôt de la neige à la surface jusqu'à sa transformation en glace. Près de la surface, la densité de surface est de ~0.35 (Arnaud, 1997) et les grains de neige s'arrondissent sous l'action mécanique du vent et les effets de transport de la matière. Lorsqu'il atteint une densité de 0.5, le matériau poreux est appelé névé puis la transition névé-glace correspond au passage d'un milieu à pores ouverts à un milieu à pores fermés et se situe dans une gamme de densité allant de 0.80 à 0.84 suivant la température du site (correspondant à une épaisseur de l'ordre de 60 à 120 m, Arnaud et al., 2000). Cette transition (usuellement appelée profondeur de fermeture des pores ou « Close-Off Depth », notée COD dans la suite) correspond à l'isolement de l'air sous forme de bulles dans la glace par rapport à l'atmosphère. Le dernier stade du processus de densification est celui de la compression des bulles de la glace sous l'effet de la température et du poids de la colonne de neige, de névé et de glace située au dessus d'elle. La pression dans les bulles tend à s'équilibrer avec la pression de la glace (équilibre hydrostatique). Des pressions de plusieurs dizaines de bars règnent au sein des bulles emprisonnées dans la glace et ce processus vient à son terme lorsque la densité atteinte est de l'ordre de 0.92. Les bulles disparaissent alors progressivement par formation de cristaux d'hydrates d'air composés de cages enfermant chacune une molécule de gaz (Ikeda et al., 1999). La profondeur de transition bulles-clathrates est généralement observée entre 800 et 1000 m.



*Figure I.2. Schematic illustration of firn structure (in the middle) together with firn air isotopic profiles from Dome C (Landais et al., 2006a) and from Dome F (Kawamura et al., 2006). It illustrates the difference observed between a site with negligible convective zone as such Dome C (2 m) that records isotopic profiles fitting the isobaric line and a site with a convective zone as such Dome F (9 m) implying depleted isotopic profiles compared to the estimated isobaric line representing gravitational settling only.*

Nous nous intéressons ici plus particulièrement au névé qui constitue les 60 à 120 premiers mètres des calottes polaires. Les prélèvements de neige et d'air de névé en parallèle du programme principal de forage profond sont devenus systématiques car ils apportent des informations essentielles sur (i) les variations récentes de la composition atmosphérique (gaz à effet de serre, gaz traces, (ii) le transport des gaz au sein du névé, (iii) la diffusion du signal de température depuis la surface ou encore (iv) l'évolution de paramètres physiques tels que la densité, la porosité, la perméabilité, la diffusivité des gaz, ... En particulier, l'étude du transport des gaz et les mesures de la composition isotopique des gaz permanents ont permis à Sowers et al. (1989) de décrire la structure actuelle du névé et de la diviser en trois zones. Nous nous référerons plusieurs fois par la suite à la Figure I.2. qui reprend un schéma très simplifié de la structure du névé et des mesures isotopiques de l'air des névés de deux sites antarctiques : EDC (Landais et al. 2006) et Dome F (Kawamura et al., 2006).

**La zone convective** est située juste en dessous de la surface et est affectée par de forts gradients de température et de pression. La convection thermique s'instaure lors de la création de gradients de température en surface journaliers (sur environ 1 m) et/ou saisonniers (épaisseur de quelques mètres). Les gradients de pression proviennent principalement de l'effet du vent de surface (Colbeck, 1989). Ces perturbations qui génèrent des mouvements permanents entre l'air atmosphérique de la surface et l'air présent dans les pores ouverts entraînent une homogénéisation de sa composition isotopique. Le brassage de l'air est particulièrement favorisé pour les sites très froids du plateau Est-Antarctique où les observation de terrain ont montré la présence dans le névé de crevasses d'une largeur



d'environ 10 cm (Courville et al., 2007). Ainsi, sur l'épaisseur de la zone convective, la composition isotopique de l'air est la même que celle de l'air atmosphérique. Les mesures isotopiques réalisées sur des névés polaires actuels montrent que les névés groenlandais caractérisés par des taux d'accumulation importants présentent des zones convectives d'épaisseur négligeable (inférieures à 2 m, Landais et al. 2006a). En Antarctique, l'épaisseur de la zone convective d'un site à l'autre varie de ~0 (à South Pole, Battle et al., 1996) à ~24 m (site de mégadunes, Severinghaus et al., 2010) (Chapitre III). L'épaisseur de cette zone semble dépendre des paramètres climatiques de surface (température, taux d'accumulation, vent, topographie) mais les études de Landais et al. (2006a) et de Kawamura et al. (2006) montrent que le lien exact n'est pas clairement établi. Nous revenons plus en détails sur ce point dans le Chapitre III.

**La zone diffusive :** au delà de la zone convective, l'air qui circule dans le névé n'est plus affecté par les phénomènes de surface et son transport va être principalement gouverné par la diffusion moléculaire. On parle de zone diffusive et elle peut représenter jusqu'à 90% du névé. En raison d'un régime diffusif lent, c'est dans cette portion du névé que des fractionnements isotopiques vont affecter les gaz.

**La zone non-diffusive :** la diffusion moléculaire est considérablement réduite dans cette zone (Schwander et al., 1993). La limite supérieure de cette zone est appelée « Lock-In-Depth » (LID). La composition isotopique de l'air ne change pas de manière significative, comme en témoignent les profils isotopiques mesurés dans le névé de Dome C (Landais et al., 2006a ; Figure I.2). La limite inférieure correspond à la COD, profondeur où les bulles d'air sont individualisées et fermées. L'air piégé dans la glace sous forme de bulles est complètement isolé de l'air en surface, c'est à partir de cette profondeur que les modèles de densification de névé calculent la différence entre l'âge de l'air et l'âge de la glace ( $\Delta\text{age}$ ). L'épaisseur de la zone non diffusive varie entre 2 et 13 m (Landais et al., 2006a). En effet la COD correspond à une densité de la neige de l'ordre de 0.84 or pour les sites à fort taux d'accumulation, les couches d'été (faible densité) sont différenciables des couches d'hiver (forte densité). Cette différence de densité à la surface va se conserver tout le long du processus de densification et donc à la base du névé, une couche de forte densité peut devenir imperméable alors que des couches plus profondes n'ont pas atteint la densité de 0.84 (Schwander and Stauffer, 1984).

### 2.2.1. Fractionnements isotopiques dans la zone diffusive

- **Le fractionnement isotopique d'origine gravitationnelle :**

Ce fractionnement isotopique correspond à la différence d'attraction gravitationnelle pour les différentes masses présentes dans l'air du névé. Sous l'effet de la gravitation terrestre, la diffusion moléculaire entraîne un enrichissement des molécules les plus lourdes à la base de la colonne diffusive et de la même manière, la base du névé est enrichie en isotopes lourds par rapport aux isotopes légers pour un même gaz (e.g. le  $^{15}\text{N}$  par rapport au  $^{14}\text{N}$  ou le  $^{40}\text{Ar}$  par rapport au  $^{36}\text{Ar}$  ; Sowers et al., 1989 ; Craig et al., 1988). L'enrichissement isotopique est proportionnel à la différence de masse ( $\Delta m$ , en  $\text{kg.mol}^{-1}$ ) entre les deux isotopes mesurés. Il dépend de l'épaisseur de la zone diffusive ( $Z$ , en m) qui est gouvernée par la température et l'accumulation en surface. L'équation barométrique suivante permet d'exprimer ce fractionnement (Sowers et al., 1992) :

$$\delta_z(z) = \left( e^{\Delta mgz / RT} - 1 \right) \times 1000 \cong \frac{gz}{RT} \Delta m \times 1000 \quad (E.I.2)$$

avec g, l'accélération de pesanteur (9.81 m.s<sup>-2</sup>), R, la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et T, température moyenne dans le nêvé (°K). Pour une température moyenne dans le nêvé et une profondeur de zone diffusive connue, le fractionnement gravitationnel ( $\delta^{15}N_{grav}$  dans le cas de l'azote) est uniquement dépendant de la différence de masse ( $\Delta m$ ) entre les deux isotopes, cela signifie que :

$$\delta^{15}N_{grav} = \delta^{40}Ar_{grav} / 4 = \delta^{18}O_{grav} / 2 \quad (E.I.3)$$

Entre <sup>15</sup>N et <sup>14</sup>N, le  $\Delta m$  est égal à 1 g.mol<sup>-1</sup>, entre <sup>40</sup>Ar et <sup>36</sup>Ar, le  $\Delta m$  est égal à 4 g.mol<sup>-1</sup> et entre <sup>18</sup>O et <sup>16</sup>O, le  $\Delta m$  est égal à 2 g.mol<sup>-1</sup> (Table I.2).

- **Le fractionnement isotopique d'origine thermique**

Les variations météorologiques et de surface entraînent l'établissement d'un gradient de température entre la surface et la base de la zone non-diffusive. Ainsi, les espèces les plus lourdes migrent préférentiellement par rapport aux espèces légères vers l'extrémité froide du nêvé dans le cas d'un réchauffement en surface. En considérant un équilibre entre la force induite par le gradient de température et la diffusion moléculaire, le fractionnement thermique qui se produit peut être formulé de la façon suivante (Chapman and Dootson, 1917):

$$\delta_{therm} = \left( \frac{R}{R_0} - 1 \right) \times 1000 = \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\alpha_T} - 1 \right] \times 1000 \cong \alpha_T \times \left( \frac{\Delta T}{T_0} \right) \times 1000 \quad (E.I.4)$$

où R et R<sub>0</sub> représentent les rapports isotopiques aux températures T et T<sub>0</sub>,  $\Delta T$  est le gradient transitoire de température entre le sommet (T<sub>s</sub>) et la base (T<sub>b</sub>) du nêvé et  $\alpha_T$  représente le coefficient de diffusion thermique (‰.K<sup>-1</sup>) déterminé empiriquement et qui est une fonction non linéaire de la masse, dépendant à la fois de la paire moléculaire considérée, du gaz dans lequel la diffusion a lieu, de la pression et de la température.

Les profils isotopiques mesurés dans l'air des nêvés actuels enregistrent ce fractionnement thermique puisque les variations saisonnières de température (amplitude pouvant atteindre 30 °C) entraînent l'établissement d'un gradient de température sur plusieurs mètres à la surface du nêvé (Severinghaus et al., 2001). Ainsi, à partir de mesures d'air prélevé en été à Dome C, les profils isotopiques mettent en évidence l'effet thermique saisonnier dans les 30 m supérieurs du nêvé (Figure I.2). La température de surface est plus élevée que celle à 15 m de profondeur correspondant à la température moyenne annuelle, les isotopes les plus lourds viennent donc se concentrer vers cette température plus froide.

Un changement climatique rapide entraîne l'établissement d'un gradient de température qui peut durer jusqu'à plusieurs centaines d'années avant que la température ne s'homogénéise au sein du nêvé. Or, lors d'un changement abrupt de température, la diffusion des gaz est plus rapide que la diffusion de la chaleur. Dans le cas d'un réchauffement, les isotopes les plus lourds (e.g. <sup>15</sup>N<sup>14</sup>N) migrent préférentiellement vers l'extrémité froide par rapport aux isotopes légers (e.g. <sup>14</sup>N<sup>14</sup>N). L'augmentation de température s'accompagne ainsi d'une anomalie positive en  $\delta^{15}N$  et  $\delta^{40}Ar$  dans l'air piégé à la base du nêvé. Cela signifie que durant des événements rapides tels que les réchauffements des événements de DO ou des

refroidissement abrupts comme celui correspondant à l'événement du 8.2 ka, la diffusion d'origine thermique a un effet non négligeable sur la composition isotopique des gaz.

Les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  s'expriment comme la somme d'un fractionnement gravitationnel et d'un fractionnement thermique :

$$\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}} + \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}} \quad (\text{E.I.5})$$

$$\delta^{40}\text{Ar} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}} + \delta^{40}\text{Ar}_{\text{grav}} \quad (\text{E.I.6})$$

D'après l'équation (E.I.3), l'équation (E.I.6) s'écrit également :

$$\delta^{40}\text{Ar} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}} + 4 \times \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$$

Notons que pour les périodes de climat constant, l'équation (E.I.6) s'écrit aussi :

$$\delta^{40}\text{Ar} = 4 \times \delta^{15}\text{N}_{\text{grav}}$$

Le  $\delta^{40}\text{Ar}$  peut alors être utilisé au même titre que le  $\delta^{15}\text{N}$  pour l'étude des variations d'épaisseur de la zone diffusive (Caillon et al., 2001a).

Severinghaus et al. (1998) ont été les premiers à combiner les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  pour isoler un signal d'origine thermique (défini comme le  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ ) en exploitant le fait que  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  ont des coefficients de fractionnement thermique différents ( $\alpha_{\text{N}}$  et  $\alpha_{\text{Ar}}$  respectivement):

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{therm}} - \frac{\delta^{40}\text{Ar}_{\text{therm}}}{4} = \delta^{15}\text{N} - \frac{\delta^{40}\text{Ar}}{4} \quad (\text{E.I.7})$$

Cela permet l'obtention directe du gradient de température via l'équation :

$$\Delta T = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}}{\left(\alpha_{\text{N}} - \alpha_{\text{Ar}}/4\right)} \quad (\text{E.I.8})$$

Les coefficients  $\alpha_{\text{Ar}}$  et  $\alpha_{\text{N}}$  de diffusion thermique des mélanges  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  et  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  dans l'air atmosphérique ont été déterminés de manière expérimentale pour une gamme de température de -60 à -10 °C (Grachev and Severinghaus, 2003a ; Grachev and Severinghaus, 2003b).

L'utilisation conjointe d'un modèle de densification du névé et de mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  permet d'inverser ce gradient de température en tenant compte de l'évolution de la structure du névé (épaisseur, coefficient de diffusion thermique) et de remonter ainsi à l'amplitude de la variation de température à la surface à partir de l'air piégé dans la glace (Severinghaus et al., 1998).

## 2.2.2. Les modèles de densification de névé

La connaissance des mécanismes physiques et un grand nombre de données in-situ sur la dynamique actuelle des névés polaires ont permis la construction de modèles simulant la transformation lente de la neige en glace. Ces modèles prévoient la structure d'un névé à partir de la connaissance des conditions climatiques de surface du site considéré (la température et le taux d'accumulation). Ils permettent de prédire l'évolution des caractéristiques de fermeture des pores (i.e. la densité, la profondeur, le  $\Delta\text{age}$ ) le long des forages glaciaires.



Dans un premier temps, Herron et Langway (1980) ont développé un modèle reliant de façon empirique le taux de densification à la densité de surface, à la température et à l'accumulation. Ils se basent sur des contraintes empiriques provenant de l'analyse des profils de densité de plusieurs névés actuels antarctiques et groenlandais. Ce modèle n'est pas approprié pour étudier l'évolution des névés dans le cadre de transitions climatiques.

Barnola et al. (1991) ont repris le modèle de Pimienta (1987) basé sur des études de déformation de la glace et ont appliqué ce nouveau modèle (modèle P-B) aux conditions glaciaires du site de Vostok. Ce modèle de densification propose une estimation de la COD de façon moins empirique que le modèle de Herron et Langway (1980) et a été utilisé dans le cadre de la première étude portant sur la relation température CO<sub>2</sub> au cours de la Terminaison II (Barnola et al., 1991). Cependant, une quantification précise n'a pas été établie en raison de l'incertitude sur l'estimation du  $\Delta$ age, de l'ordre de 1000 ans, liée en partie au fait que le modèle n'est pas adapté pour l'étude de situations climatiques transitoires.

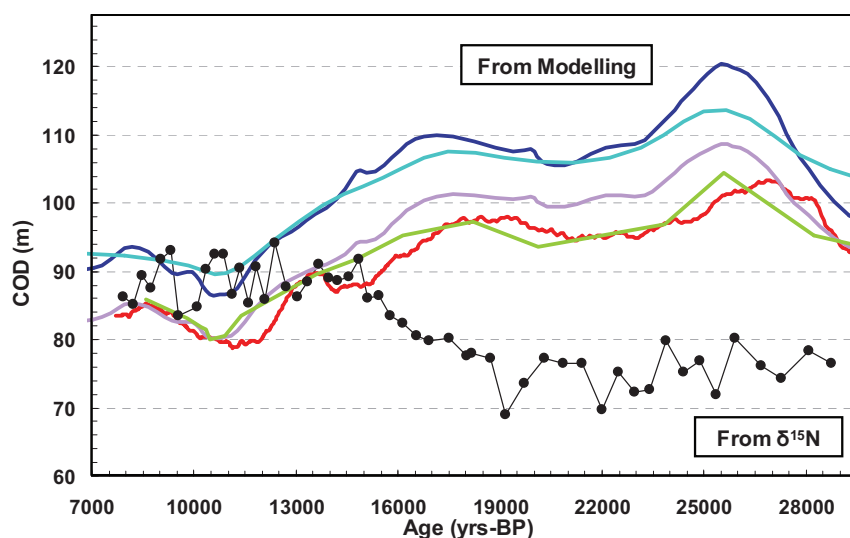
Arnaud et al. (2000) ont amélioré la physique intégrée au modèle P-B en se basant sur des études théoriques sur le comportement des céramiques lors de processus de densification et de déformation plastique. Cependant, ils n'ont appliqué leur modèle qu'à des névés où les conditions climatiques restent constantes. Ce modèle, comme le modèle P-B, n'est pas adapté à l'étude de l'évolution des névés au cours des événements de DO de la dernière période glaciaire. En effet, il n'intègre pas la diffusion de chaleur qui a un impact non négligeable sur la COD dans le cas de variations rapides et importantes de température.

C'est pourquoi, Schwander et al. (1997) ont ensuite incorporé dans le modèle P-B la diffusion de la chaleur au sein du névé. Elle est fonction des variations de température en surface et du flux géothermique basal. Cela permet d'estimer de façon plus réaliste la densification et l'évolution du  $\Delta$ age pendant les événements de DO enregistrés dans les forages de Summit, puisque les variations abruptes de température en surface sont prises en compte. Ce modèle a également été utilisé en autre, pour estimer l'évolution des  $\Delta$ age des carottes antarctiques et groenlandais dans le cadre des synchronisation chronologiques nord-sud (e.g. Blunier et al., 1998 ; Blunier et Brook, 2001).

Goujon et al. (2003) ont repris le modèle dynamique d'Arnaud et al. (2000) en le couplant avec un modèle de propagation de la chaleur dans le névé. Leurs résultats montrent que sans tenir compte de la diffusion de la chaleur dans le névé, le modèle d'Arnaud et al. (2000) a tendance à surestimer la COD (5% à l'actuel et 15% en période glaciaire) et donc le  $\Delta$ age pour le site de Vostok. Ce nouveau modèle est capable de reproduire le gradient de température passé dans le névé, ce qui permet ensuite de calculer les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  associées aux variations climatiques abruptes de la dernière période glaciaire enregistrées à GISP2. Il a été largement exploité dans les travaux d'Amaelle Landais au cours de sa thèse pour reconstituer les séquences de température lors des événements rapides de la dernière période glaciaire (Landais et al., 2003a ; Landais et al., 2004a; Landais et al., 2006b). C'est également ce modèle que nous avons essentiellement utilisé dans le cadre de cette thèse (Chapitre V).

Le dernier modèle de densification de névé développé est celui de Salamatin et al. (2007). Ils ont repris les paramétrisations d'Arnaud et al. (2000) mais proposent une représentation plus complexe du processus de densification. Cependant, ils ne tiennent pas compte de la diffusion de la chaleur dans le névé.

Les modèles d'Arnaud et al. (2000) et de Goujon et al. (2003) principalement utilisés dans le cadre de cette thèse ont été validés pour un large intervalle de conditions de température allant de  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $-20^{\circ}\text{C}$  et un taux d'accumulation entre 2.4 et 150 cm éq. glace  $\text{an}^{-1}$  pour les sites antarctiques et groenlandais avec une incertitude finale sur le  $\Delta\text{age}$  estimée à 10% au Groenland pour le modèle de Goujon et al. (2003) et 20% en Antarctique pour les deux modèles (Landaïs et al., 2006a). Cette incertitude est déduite de la comparaison des estimations de COD entre les mesures de fractionnement isotopique et la modélisation (Arnaud et al., 2000), en particulier la capacité du modèle de Goujon et al. (2003) à reproduire les variations de  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$  pour le Groenland (Landaïs et al., 2003a ; Landaïs et al., 2004a; Landaïs et al., 2006b).



**Figure I.3.** *Modelling of the Close-Off Depth (COD) evolution over the deglaciation at EDML through a panel of firn densification models more and more complexified: (i) in dark blue, the first empirical model (Herron and Langway, 1980), (ii) two static models: in light blue, Pimienta, 1987 and in purple, Arnaud et al., 2000, (iii) two dynamical models: in red, Goujon et al., 2003 and in green, Salamatin et al., 2007. All models are forced by the same input parameters (temperature and accumulation scenarios) and show opposite COD evolutions compared to the Diffusive Column Height (DHC) deduced from  $\delta^{15}\text{N}$  measurements through the use of the isobaric equation (black dotted curve, Equation (E.I.2); Landaïs et al., 2006a).*

Les modèles de Schwander et al (1997) et Goujon et al. (2003) sont capables de représenter correctement les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  au cours des événements abrupts au Groenland. En revanche, ils prédisent systématiquement une évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  opposée à celle mesurée dans l'air des forages effectués sur le plateau central est-antarctique au cours de la dernière déglaciation. Ceci est visible aux sites de Vostok (Sowers et al., 1992), Dome Fuji (Kawamura, 2000), EDML (Landaïs et al., 2006a) et Dome C (Dreyfus et al., 2010). La Figure I.3 montre que l'amélioration des modèles de névé développés au cours des 30 dernières années permet de réduire le désaccord observé en période glaciaire entre la COD prédite et celle déduite des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  mais ne permet pas d'inverser la tendance. Les modèles de densification de névé ne tiennent pas compte de certains mécanismes (i.e. couches de regel qui modifient le profil de densité dans le névé, épaisseur de la zone diffusive qui n'évolue pas de concert avec la COD en raison des variations d'épaisseur de la zone convective). Alors que ceci ne pose pas de problème pour reproduire correctement la COD

des sites groenlandais, il semble que cela puisse avoir un impact dans le cas des sites antarctiques (Landais et al., 2006a).

Ce désaccord « modèle-mesures » observé au cours des déglaciations sera largement abordé dans la suite de ce manuscrit (Chapitre III). Nous pouvons tout de même évoquer ici une limite importante des modèles de densification de névé qui peut empêcher une reproduction correcte de l'évolution des névés polaires en période glaciaire : les sites centraux d'Antarctique de l'Est n'ont pas d'analogue actuel qui puisse être considéré comme leur équivalent en période glaciaire. Les relations empiriques à la base de tous les modèles décrits précédemment et établies sur les névés polaires actuels sont donc extrapolées pour les périodes glaciaires. Or la densification peut être mal décrite pour des taux d'accumulation très faibles (inférieurs à 2 cm eq glace an<sup>-1</sup>) en glaciaire pour les sites centraux au Dernier Maximum Glaciaire (DMG, ~18-28 ka), de même que la COD pour des températures très froides (de l'ordre de -60°C au DMG pour les sites centraux). Ceci engendre une incertitude importante sur l'évaluation du  $\Delta a_{\text{age}}$  pour ces périodes de temps.

### 2.3. Paléothermométrie et apport du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{40}\text{Ar}$

#### 2.3.1. Le thermomètre isotopique : définition et limites

Les formes les plus abondantes de la molécule d'eau sont  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  et HDO. Ces molécules présentent des différences de masse et de symétrie qui vont induire des fractionnements isotopiques lors des changements d'état et la distillation des masses d'air. Ainsi, les isotopes lourds se retrouvent préférentiellement dans la phase condensée et plus la masse d'air se refroidit plus elle se condense et plus l'eau des précipitations est appauvrie en isotopes lourds (processus de Rayleigh, e.g. Jouzel, 1986).

Au cours du cycle de l'eau atmosphérique, des fractionnements isotopiques se produisent sur la vapeur d'eau le long de sa trajectoire depuis les zones d'évaporation vers les pôles (zone de précipitation de la neige). La teneur isotopique (oxygène 18/oxygène 16,  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ , notée  $\delta^{18}\text{O}$ ; deutérium/hydrogène,  $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$ , notée  $\delta\text{D}$ ) des précipitations aux moyennes et hautes latitudes est reliée à la température locale de l'air à laquelle tombe la neige par une relation linéaire dite *relation spatiale* dont la pente va être spécifique suivant les régions (Dansgaard et al., 1984 ; Lorius et al., 1969) : elle vaut 0.67‰/°C au Groenland pour le  $\delta^{18}\text{O}$  glace (Johnsen et al., 1989). En Antarctique de l'Est, des traverses entre Dumont d'Urville et Dome C ont permis d'établir une relation spatiale de 6.04‰/°C entre  $\delta\text{D}$  et température de surface (Lorius and Merlivat, 1977). Masson-Delmotte et al. (2008) reconstruisent une relation spatiale proche, égale 6.34 ‰/°C, à partir d'une compilation exhaustive de données isotopiques de neige de surface sur l'ensemble de l'Antarctique. En faisant l'hypothèse que cette relation spatiale isotope-température est équivalente à la *relation temporelle*, celle-ci a pu être utilisée pour interpréter les variations de température du passé à partir des enregistrements glaciaires (e.g. Jouzel et al., 1987, 2007). Cependant, si les isotopes de l'eau semblent qualitativement être de bons marqueurs des variations de température locale, ils semblent systématiquement sous estimer cette dernière au Groenland en raison de deux biais principaux. Un premier biais est probablement lié à la saisonnalité des précipitations entre période glaciaire et interglaciaire au Groenland qui influe sur la relation temporelle entre

les isotopes de l'eau et la température. Ceci a été mis en évidence grâce à l'utilisation de GCMs de l'atmosphère dans lesquels sont intégrés le comportement des isotopes de l'eau (Fawcett et al., 1996; Krinner et al., 1997). Ainsi, ils simulent qu'en période glaciaire, les précipitations ont essentiellement lieu en été alors qu'il neige régulièrement tout au long de l'année en période interglaciaire. Cela induit un biais vers l'été des températures reconstruites à partir de la relation spatiale et ne permet donc pas d'interpréter ces reconstitutions en termes de variation de température moyenne annuelle. Le second biais provient du fait que la composition isotopique finale mesurée dans les glaces polaires n'est pas uniquement dépendante de la température de condensation au dessus du site de forage mais aussi de l'histoire en température de la masse d'eau : un déplacement géographique des régions sources ou un changement de température ou de composition isotopique de ces régions vont l'influencer (Boyle, 1997; Charles et al., 1994; Masson-Delmotte et al., 2005). Par exemple, alors que la température de site peut rester constante, la distillation d'une source plus froide va entraîner des rapports isotopiques moins appauvris. Dans le cadre de l'étude des instabilités rapides, l'analyse conjointe du  $\delta D$  et du  $\delta^{18}O$  sur l'ensemble du forage de GRIP révèle que l'impact de ces biais varie d'un événement à l'autre (Masson-Delmotte et al., 2005).

Le développement des mesures de température dans le trou de forage a permis d'obtenir des estimations des températures de surface passées indépendamment du thermomètre isotopique (e.g. Clow et al., 1996) et ainsi de permettre des calibrations de ce dernier. La reconstitution de ces profils de température dans les puits de forage montre que la variation de température entre le DMG et l'actuelle via l'équivalence relation temporelle-relation spatiale, est sous estimée d'un facteur 2 (e.g. Cuffey and Clow, 1995; Johnsen et al., 1995; Dahl-Jensen et al., 1998). Ce résultat est confirmé par la modélisation isotopique (Krinner et al., 1997).

Pour l'Antarctique, il est classiquement considéré via la modélisation isotopique et des contraintes indépendantes (Caillon et al., 2001a ; Blunier et al., 2004) que l'équivalence relation spatiale-relation temporelle à l'échelle glaciaire-interglaciaire permettait une reconstitution de la température avec une erreur de l'ordre de 20% (études appliquées au site de Vostok ; Krinner et al., 1997 ; Jouzel et al., 2003 ; Delaygue et al., 2000 ; Blunier et al., 2004). Toutefois une étude de modélisation récente discute la stabilité de la relation temporelle isotope-température en Antarctique et suggère que pour certains sites, i.e. Dome C, Vostok, elle pourrait entraîner une sous-estimation des températures passées pour des conditions plus chaudes qu'actuellement, comme à l'Éémien mais qu'elle fonctionnerait pour le site de Dome F (Sime et al., 2009).

### **2.3.2. La mesures des isotopes de l'air au Groenland : Reconstitution quantitative de l'amplitude des variations climatiques abruptes**

L'inversion du profil de température dans les puits de forage au Groenland permet de quantifier l'amplitude de température entre le DMG et l'actuel mais ne permet pas l'étude des changements climatiques abrupts révélés par les isotopes de la glace. Depuis quelques années, une méthode alternative permet désormais de reconstruire de manière quantitative le scénario de température sur les événements rapides de DO et de résoudre ainsi le problème de la calibration de la relation isotope température.

Severinghaus et al. (1998) et Severinghaus et Brook (1999) ont proposé pour la première fois de coupler les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$  et de  $\delta^{15}\text{N}$  pour isoler le signal thermique du signal gravitationnel ensuite traduit en variation de température via un modèle de densification du névé et de diffusion de la chaleur. Ils montrent avec des mesures sur la glace de GISP2 que la transition du Younger Dryas au Pré-Boréal (~11.6 ka) est caractérisée par une augmentation de température de 5 à 10°C. Sur la base d'une estimation précise des facteurs de diffusion thermique de l'argon et de l'azote (Gratchev and Severinghaus, 2003a, 2003b), cette transition a été réévaluée depuis à  $10 \pm 4^\circ\text{C}$  (Gratchev and Severinghaus, 2005). Cette valeur est largement plus grande que celle qui serait déduite des isotopes de la glace en utilisant la relation spatiale moderne (facteur 2).

Les études qui ont suivi l'étude pionnière de Severinghaus et al. (1998) ont utilisé uniquement les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  sans mesure du  $\delta^{40}\text{Ar}$ . Le signal thermique ne peut donc pas être séparé du signal gravitationnel mais des estimations de la température peuvent être calculées uniquement sur la base du modèle de densification de névé et des anomalies isotopiques de l'azote. Lang et al. (1999) ont forcé le modèle de densification de Schwander et al. (1997) par différents scénarios de température et d'accumulation pour reproduire le  $\Delta\text{age}$  entre l'augmentation de la température dans la glace ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) et dans l'air piégé ( $\delta^{15}\text{N}$ ) en incluant les équations de fractionnement gravitationnel. Huber et al. (2006b) et Leuenberger et al. (1999) ont procédé autrement : ils ont cherché à modéliser le signal en  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré à GRIP en incluant les équations de fractionnement gravitationnel et thermique dans les modèles de Goujon et al. (2003) et Schwander et al. (1997) respectivement. Leuenberger et al. (1999) concluent à un refroidissement de 7.4 °C (intervalle entre 5.4 et 11.7 °C) pendant l'événement froid qui a eu lieu il y a 8200 ans. Kobashi et al. (2007) ont utilisé exactement la même méthode sur de la glace de GISP2 mais trouvent un refroidissement de plus faible amplitude  $3.3 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Cependant cette différence peut s'expliquer par la qualité et la précision moins bonnes des mesures de Leuenberger et al. (1999), i.e. la précision des analyses de la nouvelle étude est supérieure d'un facteur 7 (Kobashi et al., 2007).

Au cours de sa thèse, Amaelle Landais a considérablement amélioré la méthode d'utilisation conjointe du  $\delta^{15}\text{N}$  et du  $\delta^{40}\text{Ar}$  grâce à :

- l'utilisation du modèle de densification de névé dynamique de Goujon et al. (2003). Il permet de prédire l'évolution de l'épaisseur du névé lors d'un événement climatique rapide alors que les études de Severinghaus et al. (1998) et Severinghaus et Brook (1999) considéraient une profondeur constante de névé dans le modèle utilisé (Alley, 1987).
- l'estimation précise des facteurs de diffusion thermique pour l'azote et l'argon (Gratchev et Severinghaus, 2003a, 2003b) ce qui n'avait pas été effectué lors de la publication des premiers résultats (Severinghaus et al., 1998 ; Severinghaus and Brook, 1999).
- un forçage en température plus réaliste effectué dans le modèle de Goujon et al. (2003) puisqu'il se produit en une centaine d'années d'après les données alors que Severinghaus et al. (1998) forcent leur modèle avec une fonction en échelon, c'est à dire que l'augmentation de température est instantanée.



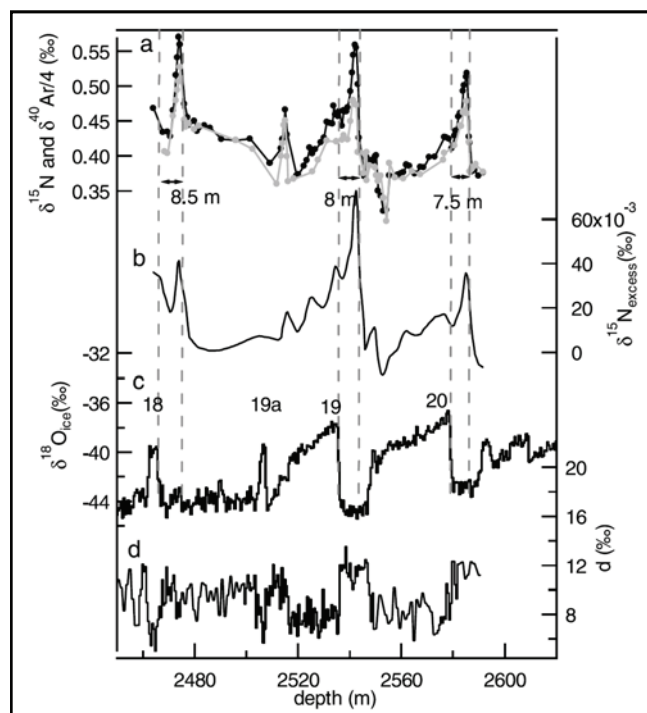


Figure I.4. a.  $\delta^{15}\text{N}$  (black) and  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (grey) measured over DO 18, 19 and 20. b.  $\delta^{15}\text{N}_{\text{excess}}$ . c.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (NorthGRIP c. m., 2004). d. Deuterium excess. The  $\Delta$ depth corresponding to each DO warming is indicated (both side arrows). From Landais et al. (2004a).

L'amplitude du réchauffement abrupt pour certains événements de DO a été calculée selon deux approches différentes permettant d'évaluer la robustesse des méthodes. Par exemple, Landais et al. (2004b) calculent une amplitude de variation de température de  $12 \pm 2.5$  °C sur le début de l'interstade 12 avec la mesure conjointe  $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{40}\text{Ar}$  sur la carotte de GRIP tandis que Huber et al. (2006b) trouvent une augmentation de température de 12.5 °C ( $-3$  °C/  $+6$  °C d'incertitude) à NorthGRIP en se basant sur le  $\delta^{15}\text{N}$  et le modèle de Schwander et al. (1997). La variation de température pour l'interstade 19 est estimée à  $16 \pm 2.5$  °C à la fois avec l'approche de Landais et al. (2004a) sur NorthGRIP et celle de Lang et al. (1999) sur GRIP.

Finalement, ces études de paléothermométrie ont permis de quantifier les variations abruptes de température de la majeure partie des événements rapides de la dernière période glaciaire (Table I.3) mise à part quelques événements des MIS 2-3 (interstades 2 et 3 à 7). La quantification des amplitudes de température au démarrage des interstades du MIS 5 (GIS 21, 22 et 25) est présentée au Chapitre V.

En plus d'offrir une reconstitution quantitative des variations abruptes de température, ce marqueur de la température dans les bulles d'air peut permettre de :

- s'affranchir de l'incertitude du  $\Delta$ age lorsqu'il s'agit d'étudier la relation de phase entre la température et les variations en gaz à effet de serre mesurées dans l'air piégée. Ainsi, Severinghaus et al. (1998) et Severinghaus et Brook (1999) ont montré que l'augmentation de méthane se produit 10 à 20 ans après l'augmentation de température détectée par les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ . Ces résultats ont été par la suite élargis à d'autres DO (Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006b ; Grachev et al., 2007).

- d'évaluer de manière très précise la différence de profondeur entre l'air et la glace de même âge ( $\Delta\text{depth}$ ) en comparant le signal de température marqué dans la glace via le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  et dans le gaz via le  $\delta^{15}\text{N}$  et ainsi d'apporter une contrainte sur le  $\Delta\text{age}$  évalué par les modèles de densification de névé (e.g. Goujon et al., 2003).

DO	$\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ (‰)	$\Delta T$ (°C)	Ice core	Reference	$\alpha$ (‰/°C) <sup>c</sup>
<b>YD/PB</b>	<b>4.5</b>	<b>10 ±4</b>	GISP2	Grachev and Severinghaus, 2005	<b>0.45</b>
<b>1</b>	<b>5.4</b>	<b>11 ±3</b>	GISP2	Grachev and Severinghaus, 2003a	<b>0.49</b>
<b>2</b>	<b>3.9</b>		NGRIP		
<b>3</b>	<b>5.5</b>		NGRIP		
<b>4</b>	<b>4.9</b>		NGRIP		
<b>5</b>	<b>4.2</b>		NGRIP		
<b>6</b>	<b>4.2</b>		NGRIP		
<b>7</b>	<b>4.2</b>		NGRIP		
<b>8</b>	<b>4.7</b>	<b>11 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.42</b>
<b>9</b>	<b>2.6</b>	<b>9 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.29</b>
<b>10</b>	<b>4</b>	<b>11.5 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.35</b>
<b>11</b>	<b>5.4</b>	<b>15 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.36</b>
<b>12</b>	<b>5.6</b>	<b>12.5 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.45</b>
	--	<b>12 ±2.5</b>	GRIP	Landais et al., 2004b	<b>0.47</b>
<b>13</b>	<b>2.9</b>	<b>8 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.36</b>
<b>14</b>	<b>4.9</b>	<b>12 ±2.5</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.41</b>
<b>15</b>	<b>4</b>	<b>10 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.40</b>
<b>16</b>	<b>3.9</b>	<b>9 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.43</b>
<b>17</b>	<b>4</b>	<b>12 (+3;-6)</b>	NGRIP	Huber et al., 2006b	<b>0.33</b>
<b>18</b>	<b>4.5</b>	<b>11 ±2.5</b>	NGRIP	Landais et al., 2004a	<b>0.41</b>
	<b>6.7</b>	<b>16 ±2.5</b>	NGRIP	Landais et al., 2004a	<b>0.42</b>
<b>19</b>	--	<b>16 ±2</b>	GRIP	Lang et al., 1999	<b>0.42</b>
	--	<b>14 ±2.5</b>	GISP2	Landais, 2004a	<b>0.48</b>
<b>20</b>	<b>6</b>	<b>11 ±2.5</b>	NGRIP	Landais et al., 2004a	<b>0.55</b>
	--	<b>12 ±2.5</b>	GISP2	Landais, 2004	<b>0.50</b>
<b>21</b>	<b>4.2</b>	<b>11 ±2.5</b>	NGRIP	Capron et al., 2010a	<b>0.38</b>
<b>22</b>	<b>2</b>	<b>&lt;5 ±2.5</b>	NGRIP	Capron et al., 2010a	<b>0.40</b>
<b>23</b>	<b>3.3</b>	<b>10 ±2.5</b>	NGRIP	Landais et al., 2006b	<b>0.33</b>
<b>24</b>	<b>5</b>	<b>16 ±2.5</b>	NGRIP	Landais et al., 2006b	<b>0.31</b>
<b>25</b>	<b>1.1</b>	<b>3 ±2.5</b>	NGRIP	Capron et al. (in prep)	<b>0.37</b>

**Table I.3. Synthesis of temperature amplitude estimates over Greenland rapid events inferred from the isotopic composition of the trapped air associated to the spatial slope determined with the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  amplitude. The amplitude of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  variation ( $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) is deduced from NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (NorthGRIP c. m., 2004). Temperature changes ( $\Delta T$ ) at the onset of DO events deduced from air isotopes. Column 3 corresponds to ice coring sites on which air isotope measurements were performed. Temperature variation estimates at the onset of DO 21, 22 and 25 are presented in Chapter V.**

## 2.4. La mesure du $\delta^{15}\text{N}$ et du $\delta^{40}\text{Ar}$ en Antarctique

La mesure isotopique de l'azote et de l'argon pour des transitions climatiques en Antarctique ne permet pas d'obtenir de tels résultats : les mesures effectuées n'ont pas permis de déceler d'anomalie isotopique liée à un fractionnement thermique car les variations de température sont plus lentes que la diffusion de la température dans le névé. Si la méthode de paléothermométrie semble mal adaptée, les mesures isotopiques effectuées par Nicolas Caillon au cours de sa thèse de doctorat ont cependant apporté des résultats pertinents pour contraindre l'évolution passée de la structure des névés polaires en Antarctique.

Les signaux de  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  couvrant la transition climatique 5d-5c à Vostok (-108 ka) suggèrent une diminution parallèle au réchauffement (Caillon et al., 2001a). Cela semble témoigner de la diminution de l'épaisseur de la zone diffusive en réponse au réchauffement comme prédit par les données sur les névés actuels (Landais et al., 2006) et les modèles de densification de névé (Schwander et al., 1997 ; Arnaud et al., 2000). Obtenant ainsi un indicateur du changement climatique dans la phase gaz (diminution du  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ ) et dans la phase glace (profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ), ils obtiennent une valeur empirique du  $\Delta\text{depth}$  puis du  $\Delta\text{age}$  ( $5350 \pm 300$  ans) en accord avec les estimations du modèle P-B (Barnola et al., 1991) avec un forçage en température de surface relié au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  par la relation spatiale à 20% près.

L'étude de la Terminaison III à Vostok (-240 000 ans) a cependant montré que l'interprétation des signaux isotopiques en Antarctique n'était pas si simple: le signal de  $\delta^{40}\text{Ar}$  augmente alors que l'on s'attend à une diminution de la zone diffusive en réponse à la transition d'une période glaciaire vers une période interglaciaire. Cette évolution inverse à ce qui est prédit dans les modèles de densification a ensuite été retrouvée par la suite dans les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  sur plusieurs sites centraux antarctiques comme Dome C (Dreyfus et al., 2010, Figure I.5.), Dome F (Kawamura, 2000) et EDML (Landais et al., 2006a). Si les mécanismes qui engendrent cette relation particulière entre le profil de  $\delta\text{D}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  ne sont pas complètement éclaircis, le lien étroit mis en évidence sur la Terminaison III à Vostok, a justifié l'utilisation du  $\delta^{40}\text{Ar}$  comme proxy de la température dans la phase gaz pour quantifier la relation de phase entre la température et le  $\text{CO}_2$  en s'affranchissant de l'erreur associée au  $\Delta\text{age}$  (Caillon et al., 2001b).

*Est ce que sur les sites étudiés, des variations significatives de l'épaisseur de la zone convective ont pu se produire, expliquant alors que les évolutions du profil de  $\delta^{15}\text{N}$  et de la COD ne sont pas parallèles ? Le désaccord entre les sorties des modèles et les mesures provient-il d'une erreur dans l'estimation des paramètres de forçages utilisés pour forcer ces modèles ? Qu'observe-t-on pour les sites antarctiques côtiers ?*

Dans le cadre de cette thèse, nous avons approfondi l'étude de Landais et al. (2006a) sur le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  obtenu sur la déglaciation dans l'air du forage EDML qui semble avoir une dynamique intermédiaire entre celle des sites groenlandais et celles des sites centraux antarctiques. Nous avons également entrepris deux études originales sur des sites antarctiques à fort taux d'accumulation, les forages récents de Berkner Island et TALDICE. Ce type d'étude est nécessaire pour comprendre l'évolution des névés antarctiques en période glaciaire, affiner leur représentation dans les modèles et/ou améliorer l'estimation des paramètres de surface. Nous avons également effectué des mesures des gaz rares (en collaboration avec J.



Severinghaus et K. Kawamura) pour tester l'hypothèse d'une épaisse zone convective caractérisant les névés en glaciaire aux deux sites EPICA.

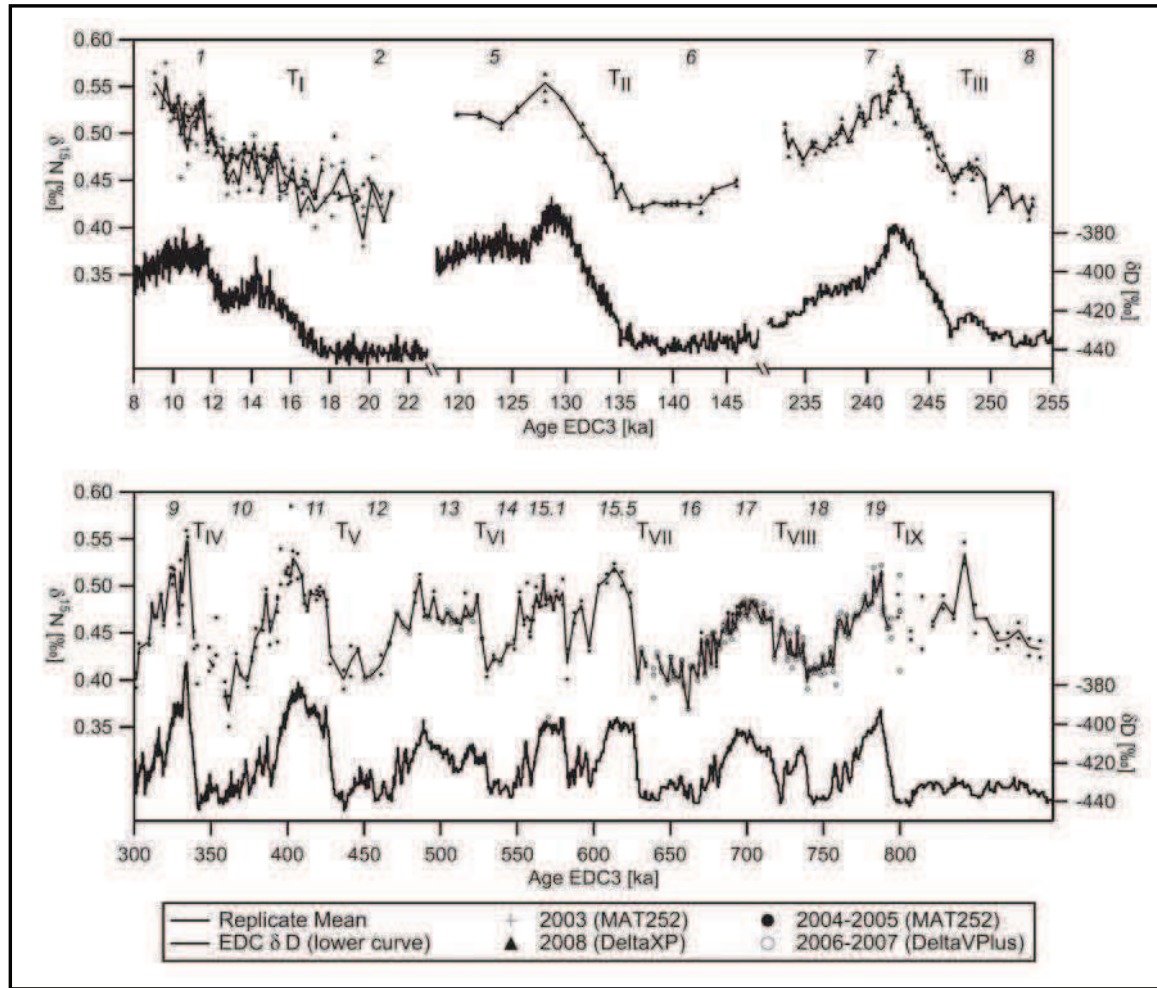


Figure I.5. EDC  $\delta^{15}N$  and  $\delta D$  (Jouzel et al., 2007) over the terminations (noted T) of the last 800 ka. From Dreyfus et al. (2010).

## 2.5. $\delta^{18}O_{atm}$ : datation et climat

Pour déduire un signal purement atmosphérique de la composition isotopique de l'oxygène (défini comme le  $\delta^{18}O_{atm}$ ), les valeurs de  $\delta^{18}O$  mesurées sont corrigées des fractionnements gravitationnel et thermique qui se produisent dans le névé. Ainsi, en Antarctique où l'on considère qu'aucun fractionnement isotopique d'origine thermique ne se produit, le  $\delta^{18}O$  est uniquement corrigé du fractionnement isotopique d'origine gravitationnel selon l'équation :

$$\delta^{18}O_{atm} = \delta^{18}O - 2 \times \delta^{15}N \quad (E.I.9)$$

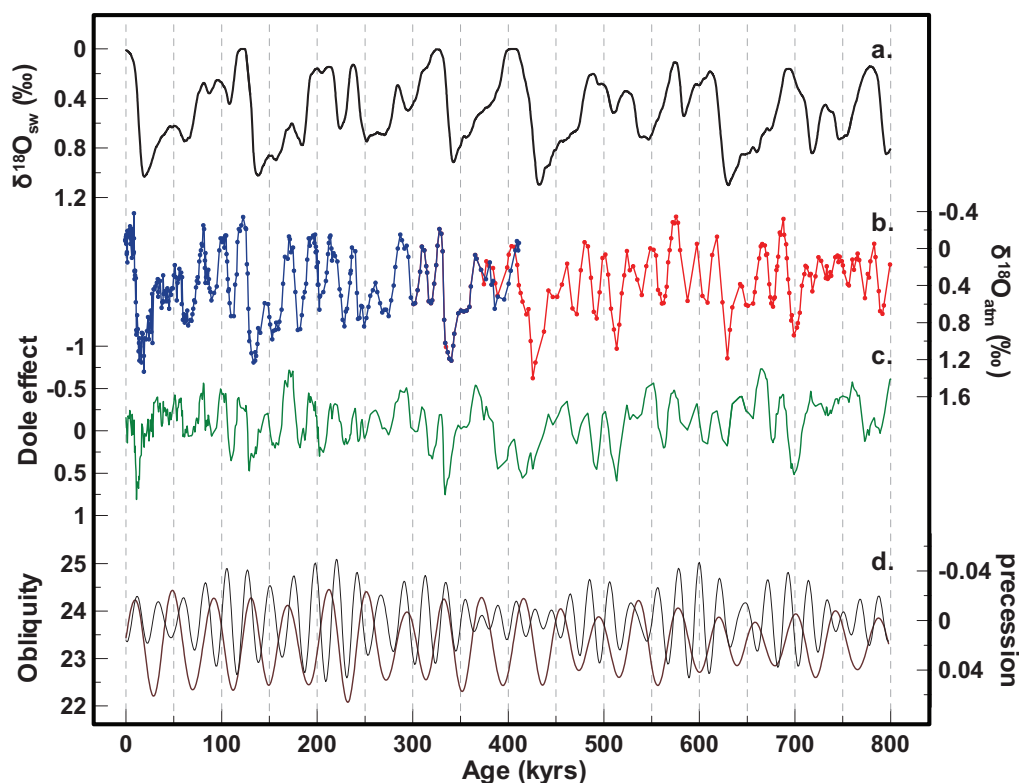
Par contre, pour les profils obtenus au Groenland, négliger l'influence du fractionnement isotopique d'origine thermique entraînerait une sous-estimation supérieure à 0.05‰ lors des variations abruptes de température en surface à NorthGRIP. C'est pourquoi le  $\delta^{18}O_{atm}$  issus des glaces du Groenland a été corrigé également du fractionnement d'origine thermique en combinant lorsque c'était possible, les mesures de  $\delta^{15}N$  et de  $\delta^{40}Ar$  (cf. § 2.1., Landais et al., 2007).

Les variations temporelles du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  reflètent de manière complexe plusieurs aspects de l'environnement en réponse aux variations climatiques (Figure I.6) et nous résumons ici brièvement les principales causes. Les changements vont d'une part être dus aux variations du volume des calottes de glace qui influencent la composition isotopique de l'océan ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  ; e.g. Shackleton, 2000). Les processus de photosynthèse transmettent ensuite les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  au signal de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Guy et al., 1993) : en milieu marin, aucun enrichissement en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  par rapport au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  n'est observé tandis qu'en milieu terrestre, l'eau des feuilles voit sa composition isotopique varier par rapport au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  en raison des processus d'évaporation et condensation dans le cycle de l'eau. L'eau des feuilles est aussi affectée par des fractionnements isotopiques liés aux processus d'évapotranspiration (Yakir, 1997). En plus de la photosynthèse, les plantes absorbent préférentiellement les isotopes les plus légers (i.e.  $^{16}\text{O}$ ) lors de la respiration (Guy et al., 1989).

Le temps de renouvellement de l'oxygène dans l'atmosphère est d'environ 1200 ans ce qui est largement supérieur au temps de mélange entre les deux hémisphères (~1 an). Ainsi, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est homogène en tout point du globe à un instant donné (*traceur global*). Son caractère global permet d'utiliser le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  comme marqueur d'âge relatif pour différents enregistrements glaciaires. Nous reviendrons largement sur l'utilisation du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en temps qu'outil de synchronisation nord-sud des enregistrements glaciaires dans le Chapitre IV.

Le fait que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  soit fortement modulé par le signal de précession (Jouzel et al., 1996, Figure I.6) a permis **(i)** de construire des datations de carottes de glace via des techniques de datation par ajustement orbital (Petit et al., 1999 ; Dreyfus et al., 2007) et **(ii)** à Shackleton (2000) de combiner le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et la composition isotopique de l'eau de mer ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ) sur une échelle orbitale commune pour extraire une courbe de niveau des mers. Les similitudes entre le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  mesurés dans la carotte de Vostok ont mené certains auteurs à proposer une datation commune entre carotte marine et carotte de glace en corrélant ces deux signaux (Sowers et al., 1993). Cependant des datations indépendantes ont montré qu'une telle façon de faire pouvait entraîner une incertitude de plusieurs milliers d'années surtout au moment des terminaisons glaciaires (Kawamura et al., 2007b ; Suwa et Bender, 2008a).

En effet, la relation de phase entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  n'est pas constante (Bender et al., 1994c, Jouzel et al., 1996, Jouzel et al., 2002, Leuenberger, 1997, Malaizé et al., 1999). La différence « $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ » est appelée Effet Dole (Dole, 1935) et permet d'étudier la variation des influences autres que celle du volume des calottes de glace. Bender et al. (1994c) suggèrent que l'Effet Dole varie en réponse aux changements de productivité relative des biosphères marines et continentales et à l'hydrologie des basses latitudes. Il est actuellement égal à 23,5‰ mais a suffisamment varié dans le temps pour limiter fortement la construction d'une synchronisation précise entre carottes marines et carottes de glace.



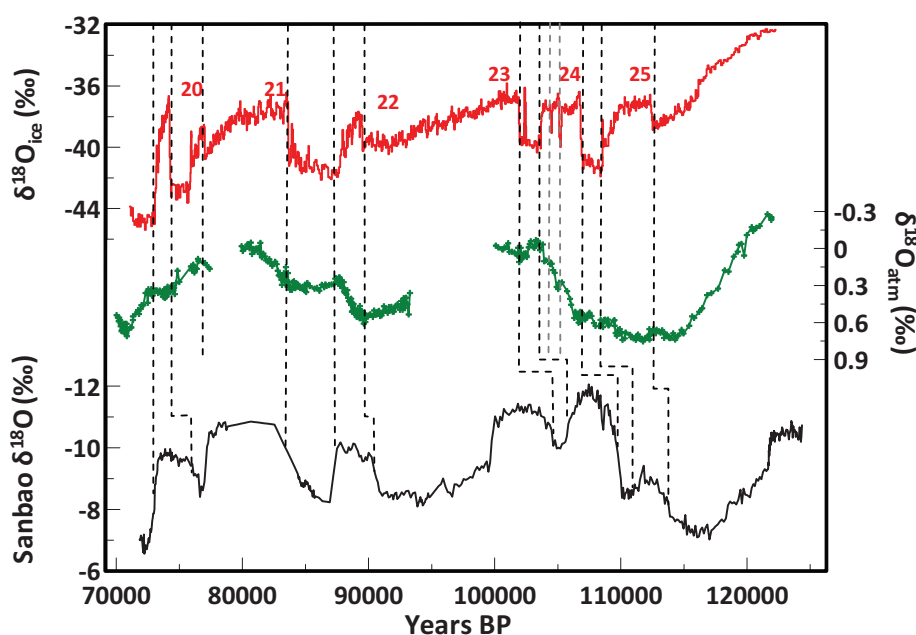
**Figure I.6.** Orbital-scale variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and relationships with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and orbital parameters. *a.* Normalized  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  accounting for sea-level changes only (grey, Bintanja et al., 2005). *b.* Combination of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data from the Vostok ice core (Petit et al., 1999, blue) and the EDC ice core (Dreyfus et al., 2007, red). They are displayed on the EDC3 gas timescale (Parrenin et al., 2007a; Loulergue et al., 2008). *c.* Dole effect (green) resulting from the difference between the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  using a common timescale based on precession ajustement for the two records (Landais et al., 2010). *d.* Precession parameter (black) and obliquity (brown) (Laskar et al., 2004).

La cohérence du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  avec le signal de précession sur les derniers 800 000 ans suggère en particulier l'influence des basses latitudes sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Jouzel et al., 1996 ; Figure I.6). Ce contrôle est à relier à l'activité des moussons elles-mêmes largement influencées par la précession et les déplacements géographiques de la zone de convergence intertropicale (ITCZ pour *InterTropical Convergence Zone*) (Bender et al., 1994c). Des informations sur les variations de l'ITCZ sont disponibles à partir du  $\delta^{18}\text{O}$  des spéléothèmes (Wang et al., 2008). Des variations  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en lien avec les événements de DO enregistrés au Groenland ont été mises en évidence grâce à des mesures à haute résolution sur les carottes de NorthGRIP (Landais et al., 2007) et Siple Dome (Severinghaus et al., 2009). Ces variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  qui se superposent aux variations à l'échelle orbitale suggèrent que le couplage entre les hautes et les basses latitudes est également en place à l'échelle millénaire (Landais et al., 2010b).

Les différentes influences à la fois à l'échelle millénaire et à l'échelle orbitale font l'objet d'un article auquel nous avons collaboré et qui est présenté dans l'Annexe 2 (Landais et al., 2010b). Nous résumons ici les principaux résultats et nous renvoyons le lecteur à cette annexe pour plus de détails :

- l'analyse spectrale des signaux de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  montrent que la précession est le contrôle principal du signal de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  alors que des études antérieures suggéraient plutôt un

contrôle majeur du volume des glaces (Sowers et al., 1991 ; Sowers et al., 1993; Ruddiman and Raymo, 2003). Cela confirme l'importance du cycle hydrologique des basses latitudes dans les variations du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . L'analyse spectrale sur le signal d'Effet Dole ne montre pas de fréquence privilégiée correspondant au signal d'obliquité qui est par ailleurs présent dans le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en raison de l'influence du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . C'est donc un traceur pertinent qui est en mesure d'apporter des informations supplémentaires au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . En particulier, il révèle les périodes avec des changements importants du cycle hydrologique associés à des changements de productivité biosphérique. Ainsi, les minima d'Effet Dole correspondent à des périodes caractérisées par une faible précession et un volume des glaces intermédiaire : l'activité intense des moussons affecte le cycle hydrologique des basses latitudes tandis que la productivité biosphérique augmente en lien avec l'extension de la végétation dans les régions de moyenne latitude ;



**Figure I.7.** Millennial scale variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  over MIS 4 and 5. Top: NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (NorthGRIP c. m., 2004) is displayed here on the EDML1 Antarctic timescale (Ruth et al., 2007; Capron et al., 2010b). The DO events are indicated. Middle:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations on the EDML1 timescale (Landais et al., 2007; Capron et al., 2010b). Measurements obtained with a semi automatic method over the bottom part of the NorthGRIP ice core are indicated with circles and superimposed on the earlier manual measurements (Landais et al., 2006; black line). From Landais et al. (2010a). The singular relationship between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  at the onset of the first rapid event is highlighted in yellow. Bottom: calcite  $\delta^{18}\text{O}$  of Sanbao cave speleothems, China (Wang et al., 2008).

- les variations millénaires de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  montrent un schéma systématique qui se superpose aux variations orbitales avec une diminution de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  pendant les interstades et une augmentation pendant les phases froides. Bénéficiant de la publication récente de l'enregistrement à haute résolution d'un spéléothème de la grotte de Sanbao en Chine (Wang et al., 2008), les résultats suggèrent qu'à cette échelle de temps également, l'activité de la mousson a une forte empreinte sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  tandis qu'elle est influencée par les variations de précession et/ou les changements de position de l'ITCZ en réponse aux variations rapides climatiques enregistrées aux hautes latitudes. Une exception à ce schéma est faite avec les

variations observées sur le premier événement de DO (DO 25) qui montre un comportement différent : un profil à haute résolution de méthane devrait pouvoir apporter des informations supplémentaires sur la dynamique des basses latitudes au cours de l'entrée en glaciation (Chapitre V).

- finalement, l'analyse en parallèle de l'enregistrement de  $\text{CH}_4$  montre que le signal de précession est exprimé de manière plus forte dans les enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  que ceux de  $\text{CH}_4$ . Cela questionne la localisation géographique des sources de méthane qui ne sont probablement pas limitées uniquement aux basses et moyennes latitudes. Les signaux de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et le  $\text{CO}_2$  présentent une évolution à l'échelle orbitale semblable, caractérisée par un maximum autour 400 ka. Ces similitudes entre ces deux marqueurs du cycle de l'oxygène et du  $\text{CO}_2$  respectivement, suggèrent différents mécanismes : (i) le rôle de la stratification des océans dans la répartition du  $\delta^{18}\text{O}$ , (ii) une importance plus grande que prévue de la productivité biosphérique sur la modulation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique et/ou (iii) un rôle plus important de la biosphère marine sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et la concentration en  $\text{CO}_2$ .

## 2.6. Le rapport $\text{O}_2/\text{N}_2$ : datation et indice des conditions de stockage de la glace

Des mesures sur une large gamme de carottes de glace montrent que le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  mesuré dans l'air piégé varie dans le temps et est légèrement appauvri comparé au rapport atmosphérique ( $\delta\text{O}_2/\text{N}_2 = -5\text{‰}/-15\text{‰}$ ; Raynaud and Delmas, 1977; Craig et al., 1988; Sowers et al., 1989; Bender, 2002; Kawamura et al., 2007b). Craig et al. (1988) suggèrent un fractionnement qui a lieu lors de la fermeture des pores associé au processus d'exclusion sélective de l'oxygène par rapport à l'azote dans la bulle d'air en raison du rayon ionique de l' $\text{O}_2$  (2.0 Å), plus petit que celui du  $\text{N}_2$  (2.05 Å). Des études postérieures ont ensuite montré qu'effectivement les molécules d'oxygène peuvent alors s'échapper des pores en cours de fermeture à la base du névé tandis que les molécules d'azote sont déjà piégées (Battle et al., 1996; Severinghaus and Battle, 2006).

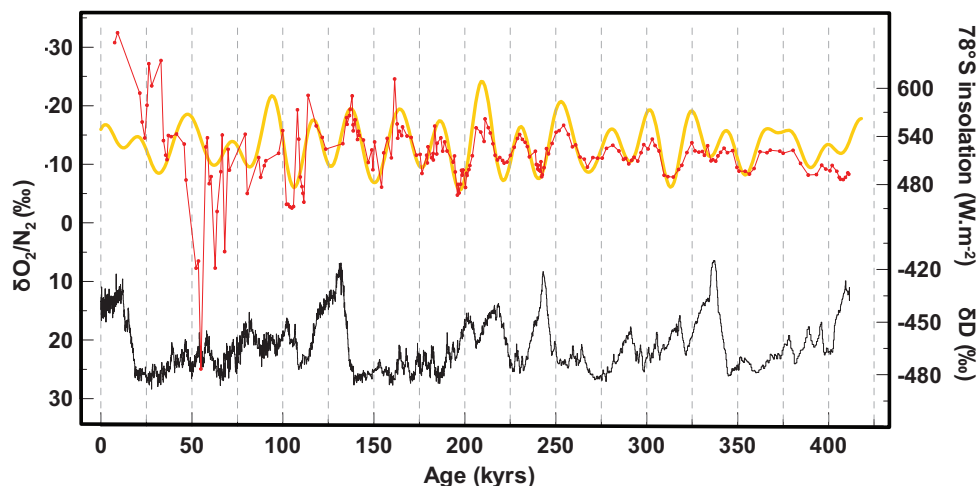


Figure I.8. Vostok  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio (red; Bender, 2002; Suwa and Bender, 2008a),  $\delta\text{D}$  (black, Petit et al., 1999) and  $78^\circ\text{S}$  December insolation (orange).

Un fractionnement additionnel du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  est mesuré quand les carottes de glaces une fois forées, développent des fractures qui facilitent l'échappement de l'air piégé. Associé également à la différence de taille entre le  $\text{O}_2$  et le  $\text{N}_2$ , il entraîne un appauvrissement



supplémentaire en  $O_2$  par rapport au  $N_2$  (Bender et al., 1995). Les mesures effectuées sur de l'air sous forme clathrates et la modélisation s'accordent pour montrer que le rapport  $O_2/N_2$  présente un appauvrissement lié à la durée et au temps de stockage des échantillons à la suite du forage (Kawamura et al., 2007b ; Landais et al., 2007 ; Ikeda-Fukazawa et al., 2005 ; Bereiter et al., 2009) (Chapitre II).

Les travaux de Bender (2002) sur la glace de Vostok montrent des résultats particuliers avec des échantillons aussi bien appauvris qu'enrichis en  $O_2$  par rapport à l'azote (Figure I.8): les variations peuvent avoir une amplitude de 50‰ en quelques centimètres et atteindre des valeurs positives. Cet enrichissement se produit dans l'intervalle de profondeur où le  $N_2$  et le  $O_2$  se dissolvent en hydrates de gaz (Uchida et al., 1994; Ikeda et al., 1999).  $O_2$  se dissout en premier dans la glace or les gaz dissous dans la glace sont moins enclins à la perte de gaz liée aux processus post forages que les gaz qui restent sous forme de bulles. Ainsi,  $N_2$ , qui est plus fréquent dans les bulles est perdu préférentiellement et l'on mesure à ces profondeurs des échantillons enrichis en  $O_2$  :

Bender (2002) a été le premier à relier les variations du rapport  $O_2/N_2$  aux variations d'insolation locale. Cette dernière pourrait influencer le degré de métamorphisme de la neige en surface qui affecte ensuite le degré d'exclusion d' $O_2$  pendant la fermeture des pores. A ce jour, le mécanisme qui gouverne la transmission de ce signal en surface à travers la colonne de névé est toujours inconnu. Cependant, ce lien a tout de même été exploité afin de produire des datations par calage orbital des carottes de Dome F (Kawamura et al., 2007b) et de Vostok (Suwa and Bender, 2008a). Nous reviendrons sur ce paramètre dans le Chapitre IV pour ensuite discuter l'enregistrement de  $\delta O_2/N_2$  obtenu sur le forage EDC par Gabrielle Dreyfus pendant sa thèse de doctorat (2008) et son utilisation potentiel pour contraindre de manière absolue sa datation.

### 3. Le méthane

La concentration atmosphérique en méthane en 2008 était égale à 1797 ppbv. Cela dépasse largement la marge naturelle des derniers 800 000 ans révélés par l'analyse de l'air piégé dans la glace (concentration de méthane en période interglaciaire de l'ordre de 800 ppbv ; Louergue et al., 2008). Son cycle est actuellement affecté par une composante majoritairement anthropique (70% contre une composante naturelle de 30% ; e.g. Lelieveld et al., 1998 ; Bousquet et al., 2006). Cependant, la compréhension des processus mis en jeu dans ses variations naturelles est nécessaire pour comprendre son évolution et son impact sur l'évolution du climat. De plus, son temps de mélange atmosphérique de l'ordre de 10 ans est supérieur au temps de mélange interhémisphérique égal à  $\sim 1$  an. Cela fait de lui un marqueur *global* qui est utilisé pour contraindre les chronologies des enregistrements glaciaires au même titre que le  $\delta^{18}O_{atm}$ .

#### 3.1. Signification climatique

Les carottes de glace permettent de mettre en évidence que les événements climatiques rapides de la dernière période glaciaire sont associés à une augmentation de la concentration en méthane de l'ordre de 50 à 200 ppbv en réponse à l'extension de la surface des zones sources et de l'augmentation de température dans l'hémisphère nord (Chappellaz et al., 1993 ;

Brook et al., 1996). En raison de son caractère *global*, la concentration en méthane mesurée dans les carottes antarctiques constitue ainsi un témoin des variations climatiques rapides qui ont affecté le Groenland au-delà de 123 ka (Loulergue et al., 2008).

Toutefois, l'analyse de la glace d'Antarctique et du Groenland a mis en évidence un gradient interpolaire qui résulte **(i)** du fait que le temps de résidence du méthane est seulement un ordre de grandeur plus long que le temps moyen de mélange interhémisphérique et **(ii)** de la distribution latitudinale hétérogène des sources de méthane. En effet, les sources naturelles en CH<sub>4</sub> sont les zones humides principalement situées dans l'hémisphère nord aux hautes et basses latitudes (Matthews and Fung, 1987). Ainsi, un gradient interhémisphérique de l'ordre de  $14 \pm 4$  ppbv pendant les stades (phases froides) et de  $37 \pm 10$  ppbv pendant les interstades (phases chaudes), prévalait au cours de la dernière période glaciaire (Dällenbach et al., 2000). La modélisation de la distribution des sources suggère une contribution majeure des hautes latitudes dans les émissions de méthane pendant les interstades. Par contre, les régions extratropicales étant probablement couvertes de glace au cours des stades, les zones sources des basses et moyennes latitudes étaient certainement prépondérantes pendant ces phases froides (Chappellaz et al., 1990 ; Brook et al., 2000). L'étude de Flückiger et al. (2004) signale une forte empreinte des cycles de précession dans l'amplitude moyenne de chaque événement de DO. Ces périodicités orbitales, présentes à la fois dans le signal méthane et certains proxys de la mousson, pointent l'idée que les zones humides des basses latitudes ont dominé le bilan glaciaire du méthane. Une étude palynologique sur des carottes marines situées dans l'Océan Atlantique le long d'un transect entre 37°N et 45°N de latitude suggère également le rôle significatif des zones humides situées aux tropiques (Sanchez-Goni et al., 2008). Cependant le signal de précession affecte également les variations d'insolation aux hautes latitudes (e.g. signal d'insolation à 65°N) et nous avons évoqué dans la partie précédente l'étude de Landais et al. (2010b) qui montre que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  répond beaucoup plus au forçage de précession que le méthane. Le méthane n'est pas un signal uniquement des basses et moyennes latitudes et a probablement été influencé également par les changements hydrologiques des hautes latitudes.

De nouvelles mesures de CH<sub>4</sub> et  $\delta^{15}\text{N}$  permettront une étude détaillée sur le premier événement rapide (DO 25). Elles offriront la possibilité de préciser la relation température/méthane dans un contexte d'entrée en glaciation (Chapitre V).

### 3.2. Contraintes chronologiques

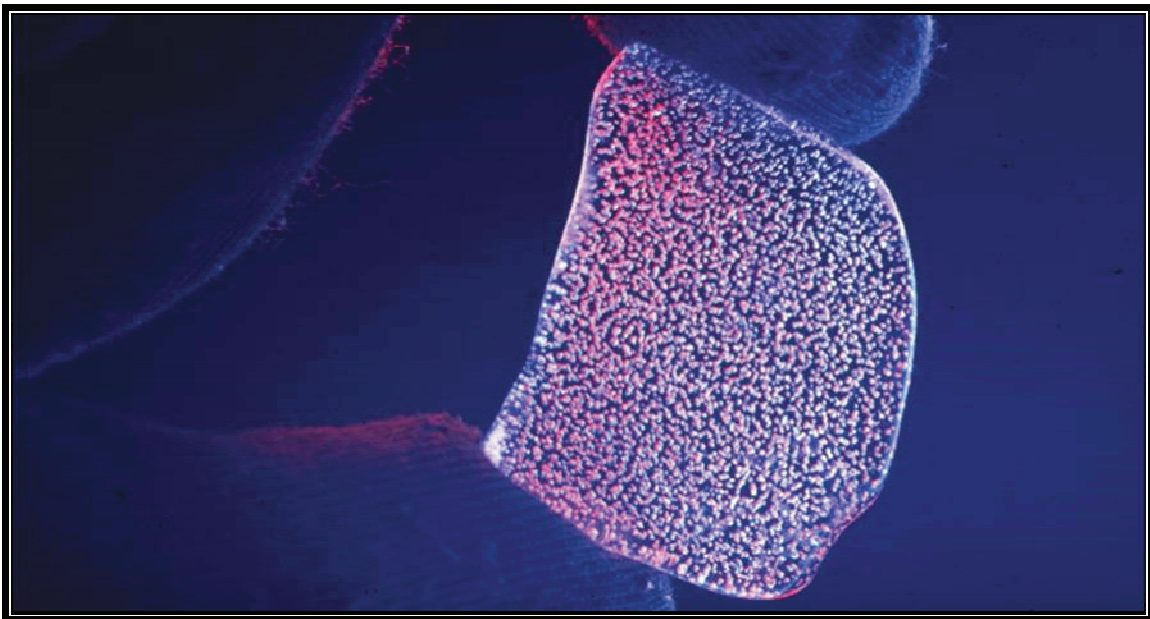
La concentration en méthane est actuellement le meilleur outil de calage stratigraphique pour corréliser des enregistrements des deux pôles car elle montre des variations abruptes et de forte amplitude. Cet outil a été abondamment utilisé pour discuter la relation de phase entre les variations climatiques abruptes et leur contrepartie en antarctique (Bender et al., 1994b ; Blunier et al., 1997 ; Blunier et al., 1998 ; Blunier and Brook, 2001 ; Steig et al., 1998 ). Récemment, il a été à la base de la datation commune établie entre les forages EDML et NorthGRIP jusqu'à 50 ka (Blunier et al., 2007) et qui a permis d'identifier une contrepartie systématique en Antarctique de chaque événement rapide au Groenland et un lien étroit entre l'amplitude du réchauffement au sud avec la durée de la phase froide au nord (EPICA c. m., 2006).

Dans le cadre de cette thèse, nous l'avons également associé au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  dans le but de prolonger ce cadre chronologique commun entre les deux forages au MIS 5 et ce travail sera présenté dans le Chapitre IV.





Chapitre II.  
Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques



*Air bubbles trapped in ice (source: David Etheridge, CSIRO)*



## **Introduction**

Le travail expérimental présenté dans ce manuscrit a été effectué dans trois laboratoires différents : principalement au LSCE mais également au LGGE (Grenoble, France) et au SIO (San Diego, USA). Les analyses ont toutes recours à des techniques d'extraction humide e.g. une extraction de l'air inclus dans la glace par fusion puis regel de l'échantillon préalablement mis sous vide.

	<b>EDML (10-130ka)</b>	<b>Berkner Island (10-30 ka)</b>	<b>EDC-EDML (Terminations<sup>2</sup>)</b>	<b>NorthGRIP (DO 25)</b>	<b>Névé NEEM</b>
Chapter	III, IV et V	III	III	V	Annexe 3
Time period	Oct. 07/ Feb. 08 May/Aug. 08	March/April 07 Jan./Feb. 08 May/June 10	Feb. /March 09	Sept. 09	Jan. 09
Lab.	Isotopes : LSCE CH <sub>4</sub> : LGGE	Isotopes : LSCE	Isotopes : SIO	CH <sub>4</sub> : LGGE	Isotopes : LSCE
Sample number	CH <sub>4</sub> : 147 $\delta^{15}\text{N}^{(1)}$ : 446 $\delta^{40}\text{Ar}$ : 30	$\delta^{15}\text{N}$ : 220 $\delta^{40}\text{Ar}$ : 12	16	92	39

<sup>(1)</sup> Measurements of  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  are done simultaneously on the Delta V mass spectrometer based on the same gas sample. <sup>(2)</sup> The studied terminations are the last deglaciation (Termination I ; 10-20 ka), Termination II (the deglaciation between MIS 6 and MIS 5 ; 140-130 ka) and Termination III (the deglaciation between MIS 8 et MIS 7 (240-230 ka).

**Table II.1. Synthetic table with measurements performed during this PhD thesis.**

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents protocoles expérimentaux en place au LSCE, au SIO et au LGGE. Nous décrirons en particulier le montage expérimental que nous avons utilisé au LSCE récemment semi-automatisé par Amaëlle Landais et Remi Dallmayr. Une large partie de ce chapitre est consacrée ensuite à la description du protocole expérimental et analytique mis en place au SIO qui offre l'unique possibilité d'accéder à des mesures de la composition isotopique des gaz rares tels que le krypton ou le xénon. Nous discuterons ensuite la qualité des enregistrements isotopiques et élémentaires que nous avons produits. Enfin, nous présenterons de manière plus succincte le montage expérimental dédié à la mesure de la concentration en méthane mis en place par Jean-Marc Barnola et Jérôme Chappellaz au LGGE au début des années 1990. Le tableau ci-dessus (Table II.1) récapitule l'ensemble des données acquises au cours de cette thèse et qui seront ensuite exploitées dans les trois chapitres qui suivent. En tenant compte du temps nécessaire pour la calibration des instruments et l'acquisition de mesures de composition isotopique et élémentaire de l'air et de concentration en méthane piégés dans la glace, dix mois au total ont été consacrés à la partie expérimentale de ce travail.

## **1. Découpe des échantillons**

Les trois laboratoires dans lesquels nous avons fait des mesures contiennent une chambre froide (-20°C) qui permet le stockage et la préparation des échantillons. Les échantillons de glace sont découpés la veille ou le jour même de l'extraction (pour ce qui est des échantillons analysés au LGGE et au LSCE et systématiquement le matin même, pour les échantillons traités au SIO). 10 g de glace (1 cm<sup>3</sup> d'air) sont nécessaires pour les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et 40 g de glace (4 cm<sup>3</sup> d'air) pour les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$  et de méthane. Les mesures de  $\delta^{86}\text{Kr}$  requièrent un minimum de 600 g de glace (60 cm<sup>3</sup> d'air) étant donnée la très faible concentration de ce gaz dans l'air.

Il est nécessaire de décontaminer la surface des échantillons, c'est à dire d'enlever 1 à 2 mm de glace à l'aide d'une scie à ruban ou d'un couteau en céramique, en particulier, sur la surface qui a été en contact direct avec le liquide de forage. Ceci permet d'avoir de la glace propre et de limiter la perte progressive de gaz depuis les couches superficielles de l'échantillon en raison de la durée et la température de stockage depuis le forage. Ikeda et al. (2005) montrent en effet une réduction progressive du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  pour des échantillons stockés à -25°C. Bereiter et al. (2009) ont également mis en évidence ces processus de diffusion post-forage. Ainsi, avec un modèle de diffusion des gaz à petite échelle (1mm), ils mettent en évidence que pour des échantillons stockés entre 2 et 4 ans à -25 °C, le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  se verrait affecté d'une perte de signal de l'ordre de 0.4 à 7 ‰ et qu'il est donc nécessaire de rafraîchir la surface de l'échantillon en proportion à son temps de stockage. La perte de gaz affecte également les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  (Landais et al., 2003c ; Severinghaus et al., 2009 ; Dreyfus et al., 2007 ; Suwa et Bender, 2008a) et peut être exprimée via le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  selon la relation suivante :

$$\Delta\delta^{18}\text{O} = -0.01 \times \Delta\delta\text{O}_2 / \text{N}_2 \quad (E.II.1)$$

Lors de ce travail en chambre en froide, l'échantillon de glace est également soigneusement observé. En effet, la taille de l'échantillon (dont dépend la quantité d'air pouvant être extraite), la présence de fractures et une odeur liée au liquide de forage sont autant d'informations pouvant expliquer l'obtention de résultats particuliers ou entachés d'une incertitude plus importante que celle attendue. En effet, la présence de fractures altère la composition du gaz dans les bulles, accélère les processus de fractionnement isotopiques post forages et peut également perturber la phase analytique. Par le biais de réactions chimiques, le méthane a tendance à se concentrer dans les zones de fractures, pouvant ainsi engendrer une surestimation de la concentration mesurée par rapport à la concentration réelle en méthane dans l'air fossile. Le kérozène, en s'insérant dans les fractures peut aussi affecter la concentration en méthane (Chappellaz, 1990).

## **2. Méthodes expérimentales d'extraction des gaz piégés dans la glace pour la mesure isotopique**

Les mesures isotopiques et élémentaires ont été principalement effectuées au LSCE sur le forage d'EDML au cours de deux séries de mesures « Octobre 2007-Janvier 2008 » et « Mai-Août 2008 ». L'analyse des profils isotopiques du forage de Berkner Island a été effectuée dans le cadre de notre stage de Master 2 en 2007 et a ensuite bénéficié de mesures

complémentaires effectuées pendant cette thèse. De plus, nous avons mesuré des bouteilles d'air provenant du névé de NEEM (les résultats sont présentés dans l'Annexe 3). Nous nous sommes rendus pendant cinq semaines au SIO afin d'analyser la composition isotopique et élémentaire en gaz rares d'échantillons de EDC et de EDML. Nous présentons également des mesures effectuées sur des échantillons de glace de Talos Dome pendant l'hiver 2010.

### 2.1. Méthode d'extraction des gaz principaux ( $N_2$ , $O_2$ )

#### 2.1.1. Méthode manuelle d'extraction des gaz

La ligne d'extraction manuelle des gaz du LSCE a été construite par B. Malaizé (Malaizé, 1998) puis modifiée par N. Caillon (Caillon, 2001) dans le cadre de leurs thèses respectives (Figure II.1). L'extraction des gaz se fait par un procédé de fusion-regel, décrit précisément par Landais et al. (2003b) qui ont également optimisé ce protocole expérimental afin que les temps de manipulations soient réduits tout en conservant une bonne reproductibilité. Il est possible de mesurer six échantillons dans une journée et il faut compter environ huit heures pour la procédure d'extraction et les mesures au spectromètre de masse. Nous décrivons ici brièvement les principales étapes à suivre pour l'extraction d'une série de 3 échantillons.

Les trois ballons sont fixés sur la ligne avec un système de vis-écrous et un joint en cuivre doré qui assure l'étanchéité. Ils sont chacun plongés dans un dewar d'alcool à  $-20^{\circ}\text{C}$  pour éviter la fonte de la glace lors de la phase de pompage. Après avoir été pompés (*40 min*), les ballons sont isolés de la ligne par fermeture manuelle de leur vanne supérieure. La phase de fonte se fait à température ambiante (*20 min*) et permet ainsi de libérer le gaz dans l'espace vide du ballon. Puis le regel progressif par la base du ballon se fait via un pied en cuivre plongé dans de l'azote liquide (*20 min*). L'air est piégé dans un tube en inox plongé dans un réservoir d'hélium liquide (piégeage cryogénique pendant *10 min* ; température de  $-269^{\circ}\text{C}$ ). Cette méthode permet le piégeage de 98% du gaz présent initialement dans le ballon vers le tube qui sera ensuite mesuré au spectromètre de masse (Sowers et al., 1989). Notons que la bonne étanchéité de la ligne est testée en permanence en dynamique et en statique grâce à deux jauges, baratron et convectron.

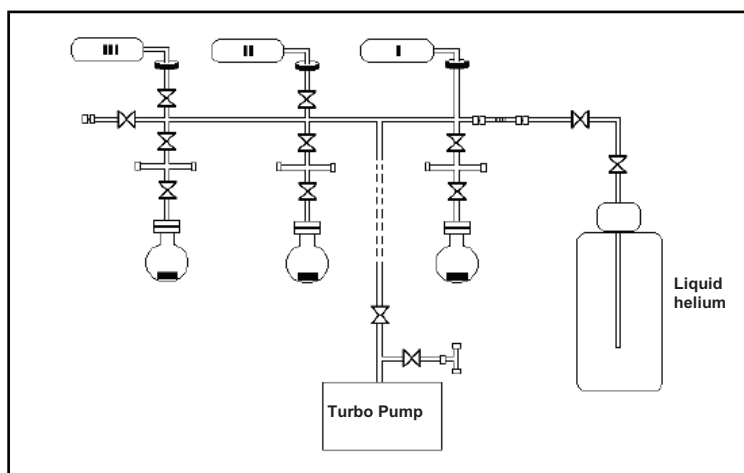


Figure II.1. LSCE manual extraction line

### 2.1.2. Méthode semi automatisée d'extraction des gaz

Depuis l'été 2007, l'extraction de l'air piégé dans la glace se fait par le biais d'une nouvelle ligne semi-automatique développée au LSCE par Rémi Dallmayr et Amaelle Landais. Cette ligne permet l'extraction de l'air de huit échantillons par jour grâce à un système d'ouverture et de fermeture de vannes pneumatiques pilotées par le logiciel Labview (Figure II.2). Le temps de présence de l'utilisateur est considérablement réduit (2 h contre 8 h avec la méthode d'extraction manuelle des gaz).

L'automatisation de la ligne d'extraction a nécessité l'utilisation de nouveaux matériels par rapport à la ligne d'extraction manuelle. En particulier, les échantillons sont placés dans des ballons en verre avec une nouvelle géométrie et dont l'étanchéité est assurée désormais par un joint viton serré à l'aide d'une pince. Ceci permet de réduire le temps de connexion à la ligne mais surtout la nouvelle configuration de la ligne rendait impossible un système de fixation similaire à celui développé pour la ligne d'extraction manuelle. Les gaz extraits sont transférés vers un multiport. Le multiport est un ensemble de huit tubes en inox donc l'ouverture et la fermeture se font par le biais de vannes connectées à des tubes d'air comprimés qui sont pilotés via le logiciel Labview. Enfin, la séquence regel étant impossible à automatiser (cette phase nécessite la présence de l'opérateur pour ajouter l'azote liquide progressivement), une extraction liquide avec un piège à eau est effectuée à la place. Finalement, ces nouveaux composants ont été testés et la séquence programmée sous Labview optimisée dans le cadre du stage de DUT de Olivier Herter (Herter, 2007). Nous avons pu utiliser cette nouvelle ligne automatique d'extraction des gaz dès le début de cette thèse.

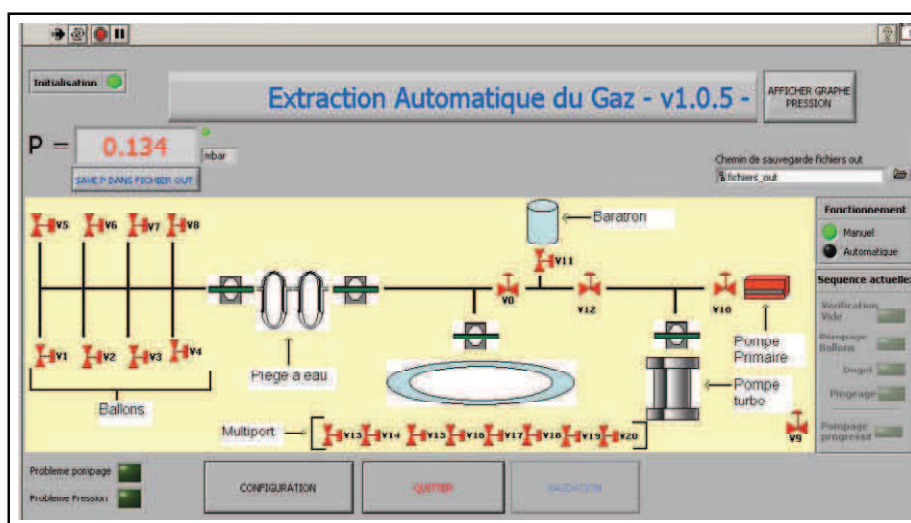


Figure II.2. LSCE Automatic gas extraction line.

Les étapes principales restent les mêmes que celles lors de l'extraction manuelle des gaz : les huit échantillons de glace (10g) sont placés dans les ballons connectés à la ligne via un raccord cajon et sont plongés dans un grand bain d'alcool (~15 litres) dont la température est régulée entre -18°C et -25°C. Le multiport est ensuite plongé dans le réservoir d'hélium liquide. Avant de lancer la séquence sous Labview, les tubes d'air comprimé qui contrôlent l'ouverture et la fermeture des vannes sont connectés sur les vannes des ballons et du multiport. La méthode sous Labview suit les étapes suivantes :



- *vérification du vide et pompage des ballons*. Après avoir testé le vide et la présence d'une fuite éventuelle sur la ligne, les ballons sont ouverts et pompés un par un. Une pression seuil de 1.5 mbar est fixée et en cas de dépassement, indice d'une fuite probable, la séquence s'arrête.

- *Phase de dégel*. Elle est lancée après avoir vidé l'alcool froid du bain et donc, quand les ballons sont à l'air libre. Pendant cette phase de dégel, un bain froid de  $-100^{\circ}\text{C}$  obtenu par mélange d'éthanol et d'azote liquide, est préparé dans un dewar de 1 litre. Le piège est plongé dans ce mélange 10 mn avant la phase d'extraction afin d'être à une température suffisamment froide pour piéger l'eau présente dans la ligne lors de la phase de transfert.

- *Piégeage*. Pendant 30 secondes, l'air est libéré dans la ligne puis piégé dans une canne du multiport pendant 5 min. A la fin de chaque extraction une pression seuil de 0.005 mbar ne doit pas être dépassée auquel cas, la séquence automatique s'arrête.

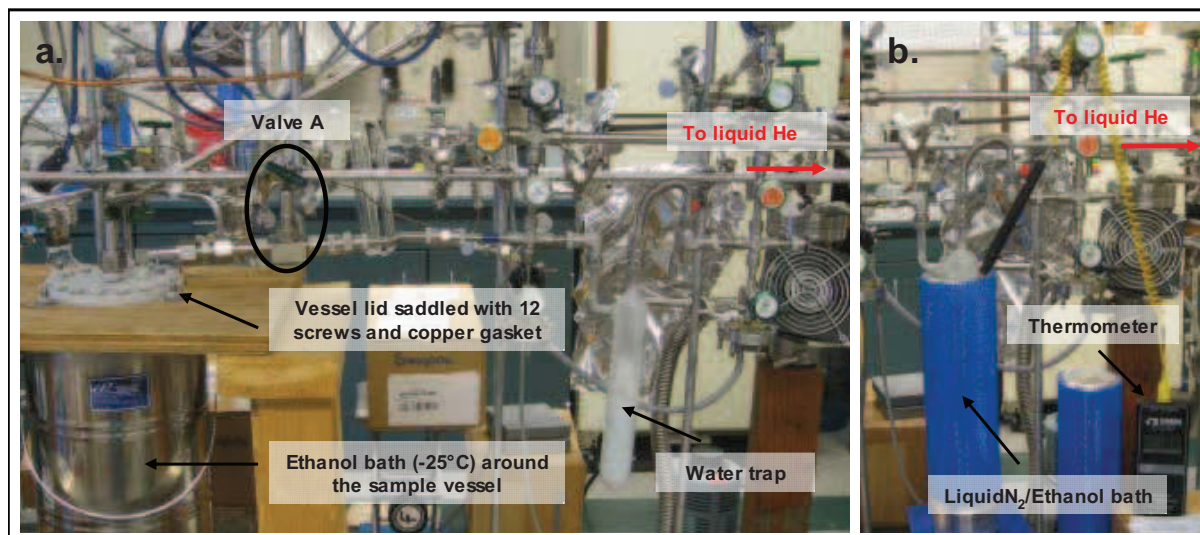
Le multiport peut être analysé au spectromètre de masse 40 min après avoir été sorti du tank, c'est à dire une fois que le tube est à température ambiante.

### 2.2. Procédure expérimentale pour extraire les gaz rares (Kr, Ar)

La procédure expérimentale est basée sur la méthode utilisée par Kawamura et al., 2003 et a été adaptée par Melissa Headly au cours de sa thèse pour permettre une extraction complète des gaz solubles que sont le krypton et le xénon (Headly and Severinghaus, 2007).

#### 2.2.1. Extraction des gaz piégés dans la glace

En chambre froide ( $-25^{\circ}\text{C}$ ), l'échantillon et un aimant magnétique sont placés dans un large ballon en métal qui a été déposé dans cette pièce au minimum une heure auparavant. La jonction entre le ballon en métal et son couvercle se fait via un joint en cuivre à usage unique.



**Figure II.3.** SIO air extraction line (a) 40-mn pumping stage after connecting the sample vessel to the line. All the extraction line (including the water trap) is also pumped at that time. (b) The extracted air is transferred from the vessel to the dip tube in liquid He by passing through a water trap emerged in a bath at  $-100^{\circ}\text{C}$  made of liquid  $\text{N}_2$  and ethanol.

L'échantillon est ramené en laboratoire et est ensuite immergé dans un bain d'éthanol à  $-25^{\circ}\text{C}$  puis connecté à la ligne (la connexion est placée sur le couvercle du ballon ; Figure

II.3). L'air ambiant dans le ballon est pompé pendant *40 min* et cette phase de pompage à  $-25^{\circ}\text{C}$  permet de nettoyer la surface de la glace des gaz adsorbés grâce au flux de vapeur sublimé. Une fois le ballon isolé (fermeture de la vanne A ; Figure II.3), un piège à eau est connecté ainsi que le tube en inox plongé dans un réservoir d'hélium liquide qui recevra l'air sec en fin d'extraction. A l'issue d'une phase de pompage (*30 min*), l'étanchéité de la ligne, en particulier de la connexion entre le ballon et la ligne, est testée en dynamique et en statique à l'aide d'une jauge convectron. Pour cela, le piège est plongé dans un dewar d'azote liquide afin de piéger la grande quantité de vapeur d'eau associée au large volume d'air atmosphérique pompé et qui reste présente dans la ligne. En effet, si cette vapeur d'eau n'est pas piégée, la jauge convectron montre une augmentation de pression progressive même en l'absence de fuite.

Une fois le vide vérifié, les vannes reliant la pompe à la ligne sont fermées et le transfert de l'air vers le tube en inox peut commencer. Pour cela, le dewar d'éthanol à  $-25^{\circ}\text{C}$  est retiré et remplacé par un bain d'eau chaude couvrant la surface du bas du ballon en métal. Lorsque la glace commence à fondre, l'air est directement piégé dans le tube en inox plongé dans l'hélium liquide. Pendant le transfert l'air passe à travers le piège à eau plongé dans un bain d'azote/éthanol maintenu à  $-100^{\circ}\text{C}$ . La pression typiquement mesurée de l'ordre de 2.5 mbar pendant la période de temps de fonte de la glace, se stabilise autour de 0.5 mbar après *20 min* environ : toute la glace est fondue. Le bac d'eau chaude est retiré et un agitateur magnétique est placé sous le ballon. Une agitation vigoureuse de l'eau permet une meilleure extraction des gaz rares vers le tube en inox et en particulier du krypton, qui montre une grande affinité avec la phase liquide. Le transfert est terminé environ *1h* après le début de l'extraction.

### 2.2.2. Equilibration et séparation des gaz

Le tube en inox contenant l'air extrait est retiré de l'hélium liquide puis connecté à une série de volumes en inox, un volume de  $180\text{ cm}^3$  (volume 180cc) et un de  $4\text{ cm}^3$  (volume 4cc) (Figure II.4). Cette série de volumes associée au tube en inox est placée dans un large bain et connectée à la ligne d'extraction. Le bain est rempli avec 20 litres d'eau à température ambiante de façon à immerger le montage. Les deux volumes 180cc et 4cc sont pompés durant une heure pendant laquelle des tests de fuite sont effectués. Une fois la phase de pompage terminée, la vanne 3 est fermée (Figure II.4). Elle isole les deux volumes et le tube en inox de la ligne d'extraction. La vanne 1 est ensuite ouverte et permet l'expansion de l'air présent initialement dans le tube en inox dans les volumes 180cc et 4cc. C'est le début de la phase d'« equilibration » de l'échantillon dans le montage constitué des volumes 180cc, 4cc et du tube en inox. Cette phase doit durer au minimum *15 h*. L'utilisation d'un bain d'eau permet d'éviter la création d'un gradient de température d'une extrémité à l'autre du montage, associée aux variations de température de l'air environnant du laboratoire.

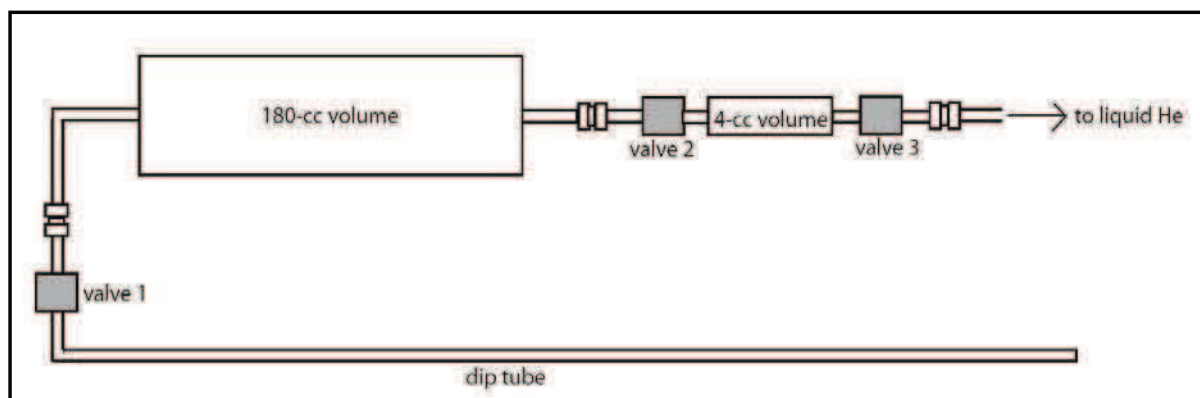


Figure II.4 . Overnight splitting set-up, the dip tube connected to a 180 cm<sup>3</sup>-volume and a 140 cm<sup>3</sup> volume.

Après la phase d'équilibration (le lendemain), la vanne qui sépare le volume 180cc du volume 4cc est fermée (vanne 2, Figure II.4). Notre échantillon est donc séparé en deux volumes afin d'effectuer deux analyses différentes. Le volume 4cc est transféré pendant 10 min dans un premier tube en inox plongé dans un réservoir d'He liquide via un piège en verre plongé dans de l'azote liquide utilisé pour piéger le CO<sub>2</sub>. Ce tube est mesuré sur un spectromètre de masse Finnigan Delta XP pour obtenir les données de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et  $\delta\text{Ar}/\text{N}_2$ . L'échantillon contenu dans le volume 180cc est transféré dans un second tube pendant 25 min. Après la phase de « gettering » décrite dans le paragraphe suivant, il sera finalement analysé sur un spectromètre Finnigan MAT 252 pour donner les résultats de  $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}$ ,  $\delta\text{Kr}/\text{Ar}$  et  $\delta\text{Xe}/\text{Ar}$ .

### 2.2.3. Passage sur « getter » de l'échantillon

Afin d'isoler les gaz rares pour l'analyse finale, les autres gaz qui peuvent interférer dans la mesure par spectrométrie de masse sont détruits. Pour cela la méthode suit celle développée par Severinghaus et al. (2003).

L'échantillon d'air est exposé à 30 plaquettes de Zr-Al se trouvant dans un four chauffé à 900°C. Ce four est un tube en quartz d'un diamètre de 1.25 cm, en amont duquel est connecté un volume de 80 cm<sup>3</sup> permettant d'accueillir le gaz présent dans le tube en inox (volume 80 cc ; Figure II.5). Après une phase d'activation du getter (10 min à 100°C puis 10 min à 900°C), l'échantillon est exposé à ce dernier (ouverture de la vanne 2). Après 10 min d'exposition à 900°C, nous isolons le tube en inox du getter (fermeture de la vanne 2) et continuons le processus de « gettering » pour 10 min supplémentaires à 900°C puis 5 min à 300°C pour absorber le H<sub>2</sub> produit par la réaction des plaquettes de Zr-Al à la chaleur.

Une fois le getter éteint, l'échantillon est alors transféré dans un nouveau tube en inox par piégeage cryogénique pendant 5 min. Après ce premier transfert, cette étape est répétée pour extraire l'air restant dans le tube en inox originel : la vanne 1 est fermée et la vanne 2 est ouverte. Le « gettering » est de 900°C pendant 20 min et de 300°C pendant 5 min. L'air restant est alors transféré vers le tube en inox qui contient déjà la première portion de l'échantillon pendant 5 min à nouveau. L'étape de « gettering » est répétée une fois étant donnée la quantité importante d'air présent qui pourrait empêcher le cas échéant une destruction complète des gaz autres que les gaz rares (Headly, 2008).

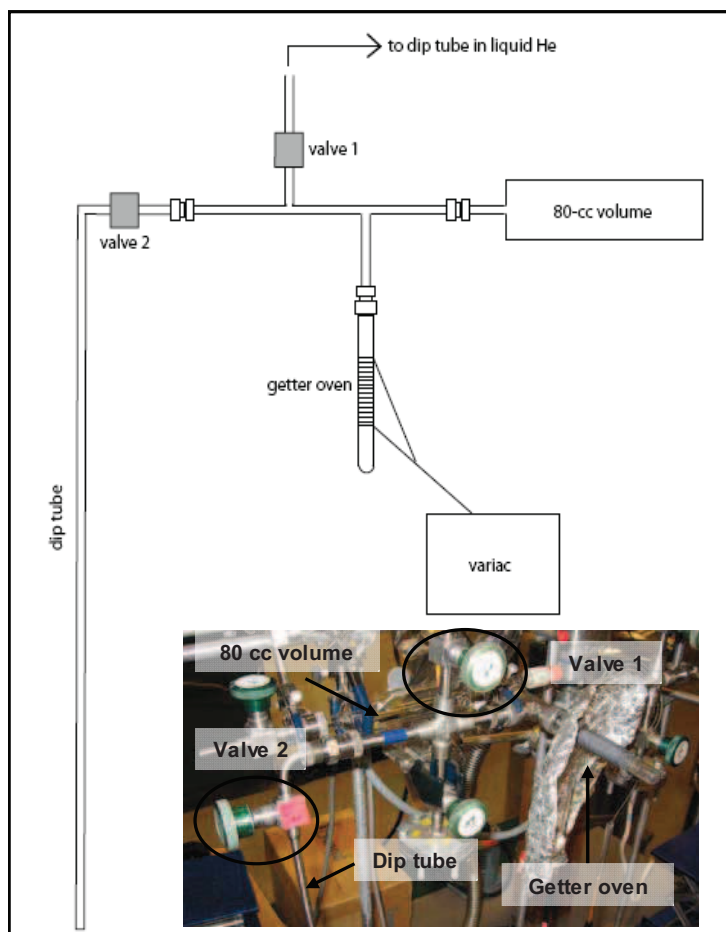


Figure II.5. Gettering set-up: dip tube, getter oven and 80 cm<sup>3</sup> volume. At the end of the exposure to the getter oven, the sample initially constituted by air only contains noble gas.

### 3. Analyse isotopique par spectrométrie de masse

#### 3.1. $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$

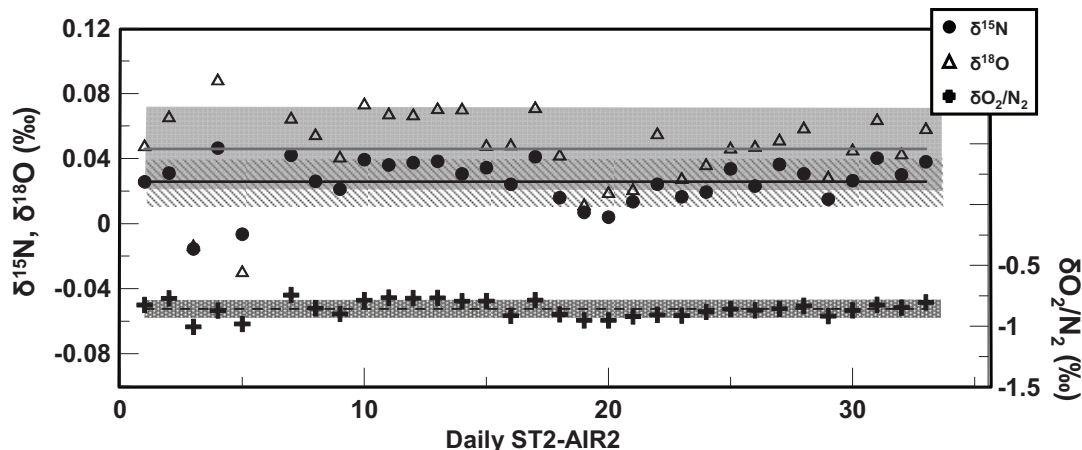
##### 3.1.1. Mesure d'un échantillon

Au LSCE et au SIO, les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse Thermo Delta V Plus (Thermo) utilisé sous le système d'exploitation ISODAT. Il contient dix collecteurs qui permettent l'acquisition simultanée de signaux de masse différents ( $m/z=28, 29, 30, 32, 33, 34, 36, 38, 40$  and  $44$ ).

Le gaz est introduit par détente simultanément côté standard (aliquote de 1 cm<sup>3</sup>) et côté échantillon (tout l'échantillon) dans deux volumes variables. Les standards utilisés sont constitués d'air sec prélevé à Saclay pour le standard du LSCE et pour le standard du SIO, d'air sec prélevé au bout du ponton du laboratoire. Ils sont conservés chacun dans des réservoirs en acier inoxydable. Un fractionnement isotopique de l'air mesuré peut s'opérer lors de la phase de transfert de l'échantillon du tube en inox vers le volume variable, c'est pourquoi le standard est introduit de manière identique dans le second volume variable. Les gaz sont ensuite introduits dans la source. Les soufflets sont comprimés à la main puis l'ajustement des pressions plus fin se fait automatiquement pour atteindre un signal d'environ 20 mV dans chaque volume variable. L'acquisition des données dure 45 mn et est constituée de deux séquences de seize mesures. A chaque nouvelle journée d'analyse, un standard (ST2



au LSCE) est mesuré par rapport à un autre standard d'air sec (AIR1 au LSCE) pour vérifier la stabilité du spectromètre de masse par rapport à la veille et sur toute la période de mesure d'une série d'échantillons (Figure II.6). La méthode de mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  au SIO que nous avons utilisée est décrite en détails dans Headly and Severinghaus (2007). Elle est très semblable à celle du LSCE.



*Figure II.6. Testing the mass spectrometer stability by measuring every morning standard ST2 vs standard AIR2: Series of ST2/AIR2 measurements performed at LSCE in November and December 2007. Lines represent mean values for  $\delta^{15}\text{N}$  (black),  $\delta^{18}\text{O}$  (grey) and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (dashed black) with a  $2\sigma$  deviation band.*

### 3.1.2. Mesure du multiport au spectromètre de masse Delta V

Dans le cadre du stage de DUT de Olivier Herter (2007), le spectromètre de masse du LSCE a été modifié afin de permet la mesure automatique des huit échantillons piégés dans le multiport la nuit suivant l'extraction des gaz. Ainsi, une fois que le standard est introduit dans le volume variable, le logiciel de commande ISODAT lance la séquence suivante : phase de pompage primaire (1 mn) puis phase de pompage secondaire (2 mn). L'échantillon et le standard sont ensuite détendus et équilibrés dans le spectromètre de masse pendant 3 mn avant que le programme ne lance, de la même manière que lors de la mesure d'une seule canne, deux acquisitions de seize mesures chacune.

### 3.2. $\delta^{86}\text{Kr}$ , $\delta^{40}\text{Ar}$ , $\delta\text{Kr}/\text{Ar}$ et $\delta\text{Xe}/\text{Ar}$

Les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}$ ,  $\delta\text{Kr}/\text{Ar}$  et  $\delta\text{Xe}/\text{Ar}$  sont effectuées au SIO via un spectromètre de masse MAT 252 (Finnigan). Il contient huit collecteurs qui permettent d'analyser conjointement les rapports isotopiques de différents gaz au cours d'une même série de mesures. Le programme « Interfering Masses Program » permet les mesures successives de différentes masses sur un même collecteur par la variation du champ magnétique du pic correspondant à chacune d'entre elles. Après les mesures successives de  $\delta^{86}\text{Kr}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$ , les rapports  $\delta\text{Kr}/\text{Ar}$  et  $\delta\text{Xe}/\text{Ar}$  sont mesurés par « peak jumping », méthode qui permet la mesure de ces masses interférentes.

Le standard utilisé est un gaz fabriqué au SIO avec un mélange d'argon, krypton et xénon dont la composition correspond à la composition atmosphérique. Il est détendu dans un aliquot de  $1\text{ cm}^3$  pendant 3 mn qui est ensuite introduit pendant 3 mn dans le volume variable du spectromètre de masse. Cinq séquences de vingt-cinq mesures chacune sont effectuées

pour les mesures de  $\delta^{86}\text{Kr}$  et deux séquences de seize mesures sont effectuées pour les mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$ . La configuration change ensuite pour permettre la mesure des rapports élémentaires  $\delta\text{Kr}/\text{Ar}$ ,  $\delta\text{N}_2/\text{Ar}$  et  $\delta\text{Xe}/\text{Ar}$ . Les précisions obtenues typiques obtenues sur le spectromètre de masse pour chaque échantillon sont 0.007‰ et 0.050‰ pour  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{86}\text{Kr}$  respectivement (Headly, 2008).

Note : Douze échantillons de Berkner Island et trente échantillons d'EDML ont été également mesurés en  $\delta^{40}\text{Ar}$  au LSCE sur le Delta V. La méthode expérimentale est présentée en détails dans les thèses de N. Caillon (2001) et A. Landais (Landais, 2004) et suit celle développée par Severinghaus et al. (2003). D'un point de vue analytique, elle consiste en la mesure de deux séquences de seize mesures avec une pression réglée dans les deux volumes variables pour obtenir un signal de 8 V sur la masse 40.

### 3.3. Corrections

Des corrections sont appliquées à nos données brutes afin de limiter les biais induits par la procédure expérimentale d'une part, et par la mesure au spectromètre de masse d'autre part. Elles permettent d'améliorer la précision analytique en réduisant l'écart type entre les données brutes et les données traitées. Ces corrections sur les analyses isotopiques ont été définies la première fois par Sowers et al. (1989) puis modifiées successivement (Severinghaus and Brook, 1999 ; Caillon, 2001 ; Severinghaus et al., 2003 ; Landais et al., 2003b). Elles sont dépendantes des réglages de la source du spectromètre de masse.

#### 3.3.1. Correction liée à la différence de pression

Le volume de l'échantillon est généralement différent du volume du standard lorsqu'ils sont introduits dans le spectromètre de masse. Les pressions dans les deux volumes variables sont ajustées au départ de façon à être égales. Cependant, leur évolution respective est différente au cours du cycle de mesure en lien avec cette différence de volume initiale. Cela va produire en conséquence une erreur sur le  $\delta$  pendant l'acquisition des mesures. Cette sensibilité à la différence de pression est susceptible de changer après des modifications des réglages de la source ou le changement du filament. L'erreur induite est estimée en effectuant une acquisition avec une grosse différence de pression entre les deux volumes variables du spectromètre dans lesquels deux standards d'air secs atmosphériques ont été introduits. Nous avons estimé cette erreur après chaque changement du filament de la source. Elle peut être définie selon l'équation suivante :

$$\delta_{corrected} = \delta_{measured} - PIS \times \Delta p_{ressure} \quad (E.II.2)$$

Avec PIS, « Pressure Imbalance Sensitivity » et  $\Delta p = \left[ \frac{V_{sample}}{V_{standard}} - 1 \right] \times 10^3$  (‰) (V correspond au voltage des faisceaux, c'est à dire au courant électrique produit par le bombardement des collecteurs).

L'influence de la différence de pression entre les deux volumes variables représente une correction sur les données de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'ordre de 0.007‰ et 0.03‰ respectivement pour les valeurs acquises au LSCE et de l'ordre de 0.002‰ sur les mesures effectuées au SIO ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\delta^{86}\text{Kr}$ ).

### 3.3.2. Correction liée aux masses interférentes

La source du spectromètre de masse est le lieu de plusieurs interférences de masse liées au fait que les gaz analysés ne sont pas purs. Les proportions de certains éléments ont une influence non négligeable sur la mesure des isotopes auxquels nous nous sommes intéressés. En particulier, la valeur de  $\delta^{15}\text{N}$  dépend de la quantité d'oxygène présente dans le mélange  $\text{N}_2\text{-O}_2$ , tandis que le  $\delta^{18}\text{O}$  doit être corrigé de la proportion d'azote dans le mélange. De la même manière les mesures isotopiques du  $\delta^{86}\text{Kr}$  sont corrigées de la quantité d'argon dans le mélange et les données de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , de la quantité de  $\text{N}_2$ . Pour effectuer cette correction qui est considérée comme linéaire dans la gamme de mesure considérée, nous avons effectué une calibration consistant à mesurer pour le cas du  $\delta^{15}\text{N}$ , plusieurs aliquotes de standard enrichis avec des pourcentages différents en  $\text{O}_2$  pur. Le même procédé est effectué pour le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta^{40}\text{Ar}$ , en enrichissant un standard en  $\text{N}_2$  pur et pour le  $\delta^{86}\text{Kr}$ , un standard d'Ar est utilisé. Ainsi des droites de régression de pente  $\alpha_{\text{N}}$  pour le  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\alpha_{\text{O}}$  pour le  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\alpha_{\text{Ar}}$  pour le  $\delta^{40}\text{Ar}$  et  $\alpha_{\text{Kr}}$  pour le  $\delta^{86}\text{Kr}$  (Figure II.7) sont obtenues. Ces pentes sont déduites des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}$ ,  $\delta\text{Ar}/\text{Kr}$  et  $\delta\text{N}_2/\text{Kr}$  obtenues après la correction due à la différence de pression.

Les équations utilisées s'écrivent de la manière suivante :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{chem.corr.}} = \delta^{15}\text{N}_{\text{press.corr.}} - \alpha_{\text{N}} \times \delta\text{O}_2 / \text{N}_2_{\text{measured}} \quad (\text{E.II.3})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{chem.corr.}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{press.corr.}} - \alpha_{\text{O}} \times \delta\text{N}_2 / \text{O}_2_{\text{measured}} \quad (\text{E.II.4})$$

$$\delta^{40}\text{Ar}_{\text{chem.corr.}} = \delta^{40}\text{Ar}_{\text{press.corr.}} - \alpha_{\text{Ar}} \times \delta\text{N}_2 / \text{Ar}_{\text{measured}} \quad (\text{E.II.5})$$

$$\delta^{86}\text{Kr}_{\text{chem.corr.}} = \delta^{86}\text{Kr}_{\text{press.corr.}} - \alpha_{\text{Kr}} \times \delta\text{Ar} / \text{Kr}_{\text{measured}} \quad (\text{E.II.6})$$

A titre d'exemple, la correction liée aux masses interférentes utilisée au LSCE pour le  $\delta^{15}\text{N}$  correspond à un facteur  $\alpha_{\text{N}}$  de 0.0004 (Figure II.7) contre un facteur  $\alpha_{\text{N}}$  égal à 0.0007 au SIO. Ces valeurs numériques différentes sont liées aux différents réglages des paramètres de source du spectromètre de masse et standards d'air.

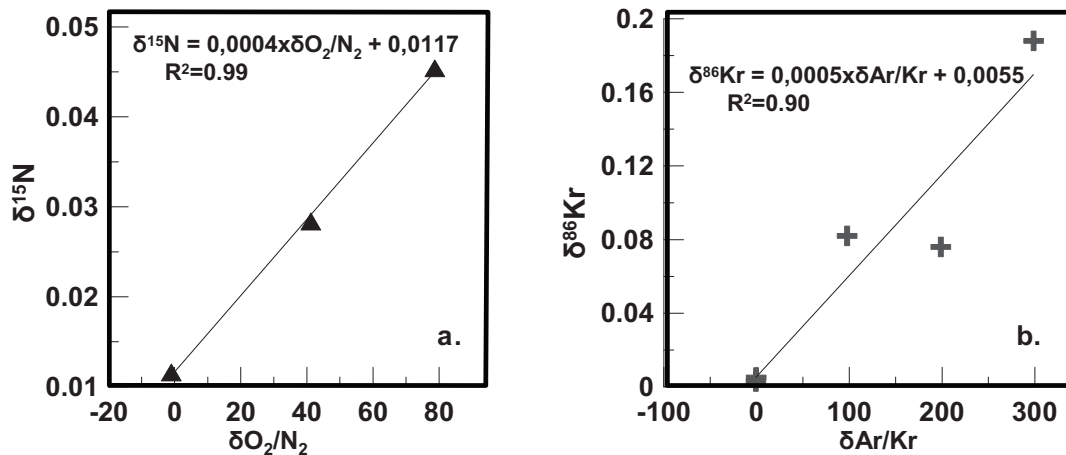


Figure II.7. a. Empirical determination of the slope for mass interference correction on  $\delta^{15}\text{N}$  data obtained at LSCE. b. Empirical determination of the slope for mass interference slope correction on  $\delta^{86}\text{Kr}$  data obtained at SIO in February 2009. Slopes  $\alpha$  are obtained through a linear regression.



### 3.3.3. Interférence du $\text{CO}^+$ sur la valeur du rapport 29/28

Des interférences se produisent à la suite de l'ionisation du  $\text{CO}_2$  dans la source qui le transforme en  $\text{CO}^+$  de masses 28 ou 29 gênantes pour la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ . Il est donc nécessaire d'évaluer la part de masse 28 mesurée par le spectromètre de masse provenant du  $\text{CO}^+$  et non du  $\text{N}_2$ .

Cette correction s'effectue de la même manière que celle présentée précédemment, c'est à dire que l'on enrichit trois aliquotes de standard avec du  $\text{CO}_2$ . Une droite de régression de pente  $\beta$  est déduite et les données sont corrigées selon l'équation :

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{corr.CO}_2} = \delta^{15}\text{N}_{\text{chem.corr.}} - \beta \times \delta\text{CO}_2 / \text{N}_{2\text{measured}} \quad (\text{E.II.7})$$

Au LSCE, la valeur de  $\beta$  est égale à 0.0004 tandis qu'au SIO, aucune correction n'est effectuée. En effet, l'air destiné à la mesure isotopique des gaz principaux est transféré dans le tube en inox via un piège en verre plongé dans de l'azote liquide qui sert de piège à  $\text{CO}_2$ . La quantité de  $\text{CO}_2$  restante dans l'air présent dans le tube a une influence négligeable sur la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  qui suit.

### 3.3.4. Correction du « zéro » pour $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{86}\text{Kr}$

Au début de chaque série de mesure puis plusieurs fois pendant la série de mesure, nous prélevons un échantillon d'air extérieur pour vérifier que l'air utilisé dans le bidon en inox n'évolue pas (AIR1 au LSCE ; Pier Air au SIO, Figure II.8).

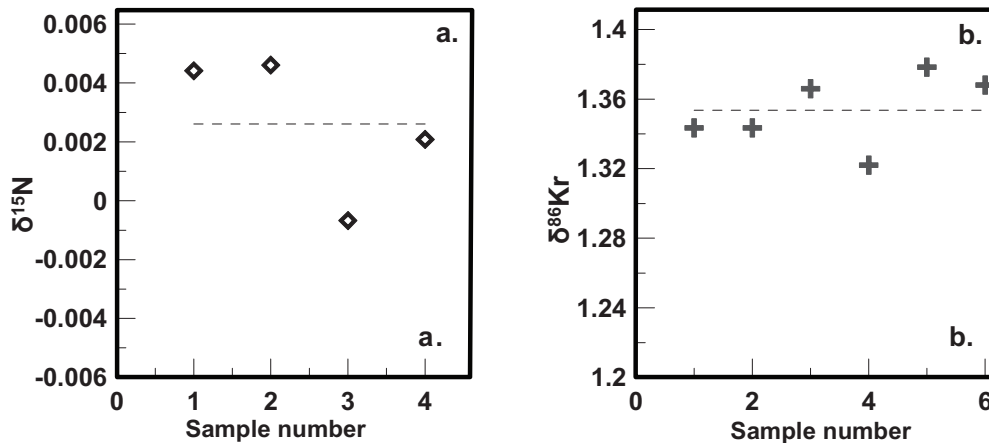


Figure II.8. Pier air measurements throughout the duration of SIO analysis (February-March 2009). Data shown are deviations from a working standard. Dotted black lines are mean pier air  $\delta^{15}\text{N}$  (a) and  $\delta^{86}\text{Kr}$  (b) values used to normalize ice core measurements made at those dates. Mean standard deviation is  $\pm 0.002\text{‰}$  and  $\pm 0.020\text{‰}$  for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{86}\text{Kr}$  respectively.

Cet air atmosphérique prélevé à l'extérieur du laboratoire est connecté à la ligne d'extraction et séché en utilisant un piège à eau puis transféré dans un tube en inox en suivant le protocole expérimental que suit ensuite chaque échantillon. Cet échantillon d'air extérieur est alors mesuré au spectromètre de masse versus le standard utilisé pour l'analyse des échantillons de glace. Au final, les mesures isotopiques sont exprimées par rapport à ce standard d'air atmosphérique et non par rapport au standard d'air piégé dans le bidon en inox sachant que les teneurs isotopiques de l'air en  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  n'ont pas varié au cours des dix dernières années.

### **3.3.5. Correction supplémentaire liée à la mesure du multiport en mode automatique sur le Delta V**

Nous avons évoqué précédemment que le logiciel de commande du Delta V du LSCE possède un mode « multiport » et permet ainsi l'analyse automatique des échantillons de gaz piégés dans les huit tubes en inox qui constituent le multiport.

Une série de tests a été effectuée avant notre arrivée pour rendre opérationnel et optimiser l'utilisation de ce mode « multiport ». En particulier, l'acquisition de mesures se fait successivement sur les huit échantillons et ce, par rapport au standard ST2 qui reste le même au cours de la séquence. Au cours de l'analyse, la quantité de standard diminue progressivement. Cela entraîne une compression du volume variable de plus en plus importante afin de conserver une pression ajustée autour de 20 mbar. Les tests effectués consistent à introduire dans chaque canne du multiport un même standard (ST3) puis de mesurer le multiport par rapport à ST2. Ils permettent de suivre l'évolution des mesures isotopiques et mettent en évidence une légère dérive des valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}$  dans le temps (Table II.2).

Canne	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
1	0.015	0.003
2	0.021	0.030
3	0.025	0.034
4	0.028	0.045
5	0.036	0.056
6	0.044	0.080
7	0.057	0.084
8	0.058	0.099

*Table II.2. ST3 standard vs AIR2 standard measured with the Multiport Mode of the Delta V:  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  value deviation (spring 2007).*

Plusieurs fois pendant les séries de mesures, nous avons suivi l'évolution de cette dérive qui est, potentiellement, également associée à l'utilisation des différentes cannes du multiport. Ainsi en mesurant régulièrement un multiport avec huit échantillons de standard versus le standard AIR2, nous avons corrigé nos résultats de cette dérive au cours du temps (Table II.2). Cette dérive a pu être importante (i.e. elle atteint 0.058‰ sur la canne 8 du multiport pour la série de données présentées dans la Table II.2). Pendant nos séries de mesures, nous n'avons pas trouvé l'origine de cette dérive, mais elle a disparu fin 2009, après que la carte électronique du spectromètre de masse ait été changée. Cela rend peu probable l'hypothèse que cette dérive soit causée par un biais intrinsèque à chaque canne du multiport.

### **3.4. Ligne d'extraction des gaz : comparaison entre les résultats issus de la ligne manuelle et ceux issus de la ligne semi-automatique.**

Nous avons utilisé deux lignes d'extraction différentes pour la mesure des échantillons de glace de EDML, Berkner Island et TALDICE. Les échantillons de EDML ont été mesurés à partir d'une extraction faite via la ligne semi-automatique tandis que les gaz piégés dans la

glace de Berkner Island et TALDICE ont été extraits via la ligne d'extraction manuelle. Avant le début de cette thèse (printemps 2007), des échantillons de EDML correspondant à une même profondeur ont été extraits à la fois via la ligne d'extraction manuelle et la ligne d'extraction semi-automatique afin d'évaluer la différence numérique sur les mesures engendrée par l'utilisation de deux techniques d'extraction d'air différentes (Figure II.10).

La précision analytique est similaire entre les séries issues des deux lignes d'extraction (Table II.2) tandis que l'écart entre les deux séries de mesures est de l'ordre de 0.035‰ pour le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de 0.023‰ en  $\delta^{15}\text{N}$ . L'écart observé pour les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est de l'ordre de la précision analytique obtenue pour la mesure de deux répliquats (cf. Table II.3 et §3.5). Pour le  $\delta^{15}\text{N}$ , excepté un échantillon, les données produites via la ligne manuelle sont systématiquement enrichies par rapport à celles produites après extraction via la ligne d'extraction semi-automatique.

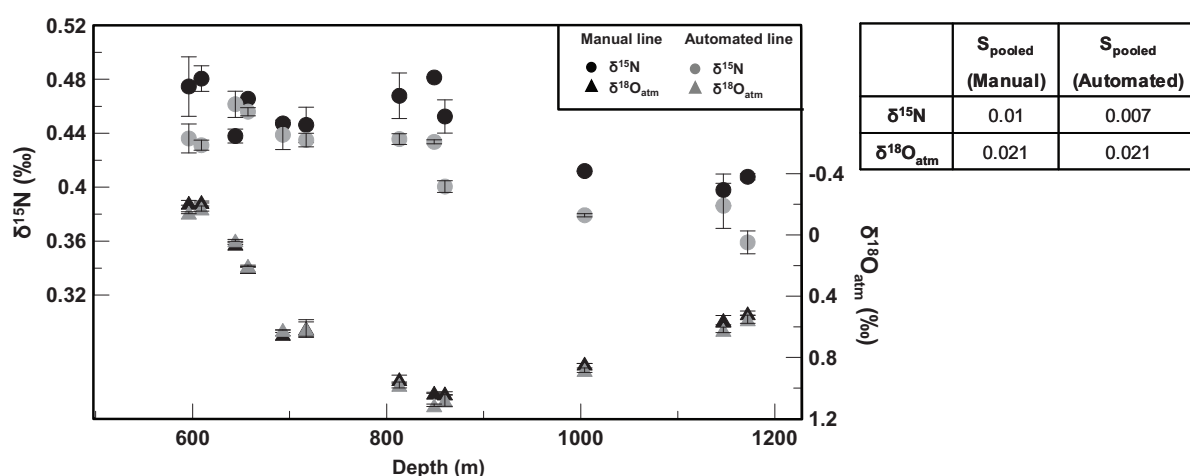


Figure II.10. Intercomparison of the manual gas extraction line and the semi-automated gas extraction line.  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data are measured on air from EDML ice samples corresponding to the same depth.

Table II.3. Pooled standard deviation (defined §3.5) on  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  obtained for duplicate measurements at a same depth level on EDML ice core through the two different gas extraction lines.

Ce décalage est vraisemblablement lié à des concentrations extrêmement faibles de  $\text{CO}_2$  dans la ligne d'extraction semi-automatique pendant cette série de mesures (i.e. des valeurs du  $\delta\text{CO}_2/\text{N}_2$  de l'ordre de -600/-700 ‰). En effet, nous utilisons une correction de type linéaire pour corriger les données de  $\delta^{15}\text{N}$  des interférences en masse avec  $\text{CO}^+$ . Nous extrapolons cette relation pour ces faibles concentrations or cette extension, c'est à dire, une correction de type linéaire, n'est peut être pas valable pour ces faibles concentrations.

### 3.5. Sélection des données et précision analytique

Dans le cadre des mesures effectuées au LSCE, deux échantillons ont été mesurés pour chaque niveau de profondeur au départ, puis certains niveaux ont bénéficié de mesures supplémentaires lorsque de la glace était encore disponible. Cependant, en raison de problèmes expérimentaux ou analytiques, certains niveaux de profondeur n'ont pas de duplicats. Nous faisons le choix de garder les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  pour ces niveaux de profondeur. Pour ceux bénéficiant de répliquats, nous avons procédé à une sélection des données brutes de la manière suivante afin de « nettoyer » nos séries de données :

- l'écart-type ( $\sigma$ ) sur les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  entre les réplicats de chaque niveau de profondeur est calculé,
- l'écart-type moyen ( $\sigma_{\text{mean}}$ ) sur les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  est déduit pour chaque série de données (EDML, automne 2008 ; EDML, été 2008 ; Berkner Island, printemps 2007 ; Berkner Island, printemps 2010 ; TALDICE 2010),
- pour chaque niveau de profondeur, si l'écart-type obtenu est deux fois supérieur à l'écart-type moyen, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de tous les réplicats du niveau de profondeur considéré sont rejetées.

De manière subjective, nous avons choisi un critère de sélection basé uniquement sur les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ . Ces données de  $\delta^{15}\text{N}$  sont essentielles puisqu'elles sont ensuite utilisées pour corriger le  $\delta^{18}\text{O}$  et le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  du fractionnement gravitationnel. Au final, pour chacune des séries de mesures effectuées au LSCE, nous avons estimé la précision analytique des mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Table II.4) en calculant la variance intra-classe (ou  $S_{\text{pooled}}$  pour « pooled standard deviation ») telle que proposée initialement par Severinghaus et al. (1998). Elle représente la racine carrée des écarts entre les mesures  $\delta_i$  et leur moyenne respective  $\delta_j$ , divisé par le degré de liberté (nombre total de mesures  $n$  moins le nombre d'échantillon hors réplicats  $m$ ) :

$$S_{\text{pooled}} \equiv \left( \frac{\sum_{i,j=1}^{n,m} (\delta_i - \bar{\delta}_j)^2}{n - m} \right)^{0.5} \quad (E.II.8)$$

<i>Sites</i>	<i>EDML</i>		<i>TALDICE</i>	<i>Berkner Island</i>		<i>NEEM</i>	<i>EPICA SIO</i>
<b>Time period</b>	<b>Fall 2007</b>	<b>Summer 2008</b>	<b>Winter 2010</b>	<b>Spring 2007</b>	<b>Spring 2010</b>	<b>January 2008</b>	<b>Feb- Ma. 2009</b>
<b>Measurements</b>							
<b>-Total</b>	235	211	67	102	118	39	16
<b>-Rejected</b>	42	27	2	5	5	0	3
$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	0.018	0.032	0.008	0.015	0.007	0.010	0.003
$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ (‰)	0.042	0.046	0.030	0.030	0.027	0.022	0.011
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ (‰)	6.3	2.0	1.4	2.3	5.4	0.032	0.007
$\delta^{86}\text{Kr}$ (‰)							0.011

**Table II.4. Isotopic composition of the air trapped in ice: pooled standard deviation calculated for each data set measured at LSCE and analytical precision for measurements performed at SIO.**

Les mesures effectuées au SIO n'ont pas été répliquées c'est pourquoi les valeurs données dans la Table II.4 correspondent à la précision analytique sur la mesure au spectromètre de masse après le traitement des résultats et la normalisation au standard d'air utilisé (Pier Air). Le rejet de trois points de mesure effectués au SIO ne se base pas sur des

critères analytiques mais est associé à des problèmes expérimentaux au cours de la phase d'extraction de l'air piégé dans la glace.

### 3.6. Validité des profils isotopiques mesurés sur l'air piégé dans la glace

	<b>E. Capron data</b> $S_{pooled}$	<b>G. Dreyfus data</b> $S_{pooled}$	<b>A. Landais data</b> $S_{pooled}$
$\delta^{15}\text{N}$	EDML : 0.018‰ / 0.032‰ Berkner Island : 0.015‰ / 0.006‰ TALDICE : 0.008‰	0.011‰	0.006‰
$\delta^{18}\text{O}_{atm}$	EDML : 0.042‰ / 0.046‰ Berkner Island : 0.030‰ / 0.018‰ TALDICE : 0.030‰	0.040‰	0.030‰
$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$	EDML : 6.3‰ / 2.0‰ Berkner Island : 2.3‰ / 3.9‰ TALDICE : 1.4‰	1.9‰	1‰

*Table II.5. Measurements of the isotopic composition of the air at LSCE, mean pooled standard deviations ( $S_{pooled}$ ) obtained during PhD thesis of G. Dreyfus (2008), A. Landais (2004) and during our work. For our work, we give  $S_{pooled}$  for the 2 EDML series of measurements, 2 series of measurements of Berkner Island and Talos Dome series of measurements.*

Nous discutons dans cette partie, la validité des profils isotopiques que nous avons obtenus en lien avec la précision analytique déterminée sur chacune de nos séries de mesures. En particulier, nous comparons la précision analytique obtenue sur la glace de EDML, significativement moins bonne que celles obtenues aux cours des thèses de G. Dreyfus sur l'air piégé dans la glace du forage EDC et de A. Landais qui a essentiellement mesuré des échantillons provenant des carottes de glace groenlandaises (Table II.5). Nous évaluons ici les différents facteurs susceptibles d'avoir affecté nos profils de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ .

Les résultats obtenus au LSCE sur la glace de EDML sont basés sur une extraction de l'air dans un multiport via une ligne d'extraction automatique et des analyses isotopiques effectuées avec le spectromètre de masse Delta V de chez Thermo. Dans le cadre des thèses de A. Landais (2004) et G. Dreyfus (2008), l'extraction de l'air s'est faite via la ligne d'extraction manuelle et chaque échantillon d'air a été ensuite mesuré sur un spectromètre de masse MAT 252 (Finnigan). *Ces différences dans le protocole expérimental et la méthode analytique sont-elles à l'origine des différences de  $S_{pooled}$  ?*

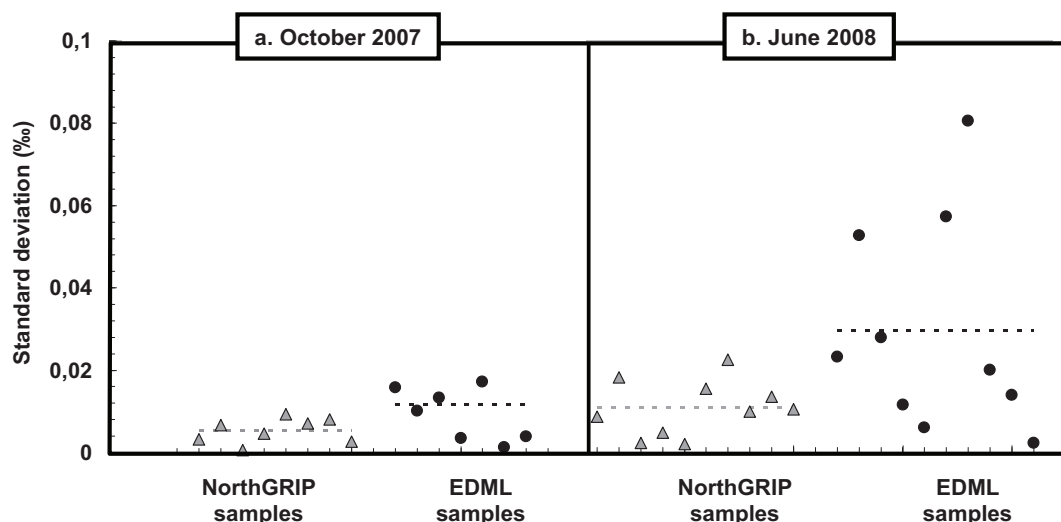
#### 3.6.1. Les profils de $\delta^{15}\text{N}$

Nous avons dû effectuer une correction importante sur les données obtenues de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{18}\text{O}$  en raison d'une dérive associée à la mesure successive des huit échantillons d'air piégés dans le multiport sur le Delta V. Cette correction n'existait donc pas lors de la mesure une par une des cannes dans le cadre d'une extraction manuelle de l'air. Nous avons vu dans le paragraphe 3.4 que les résultats obtenus sur les mêmes niveaux de profondeur à EDML via les deux lignes d'extraction montrent les mêmes écart-types en  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ , suggérant que la correction « de dérive » ne semble pas induire un biais significatif. De plus, des résultats de  $\delta^{15}\text{N}$  obtenus via la ligne d'extraction manuelle et couvrant la déglaciation à EDML

présentent une variance intra-classe de 0.019‰ (Landais et al., 2006), ce qui est comparable à la variance intra-classe obtenue pour la série de mesures de l'automne 2007 (Table II.5).

Au cours de la série de mesure de l'été 2008, le  $\delta\text{CO}_2/\text{N}_2$  a montré des variations importantes d'un échantillon à l'autre et pouvant atteindre des valeurs positives (i.e. jusqu'à environ 600‰/500‰). Nous avons consacré du temps à chercher l'origine de ces résultats en entreprenant des tests et en modifiant quelques composants de la ligne d'extraction automatique. Au final (i) nous ne pouvons pas incriminer un problème lié au vide après une série de tests de pression dans la ligne (ii) nous avons changé l'éthanol utilisé pour faire le piège froid et pris soin de fabriquer un mélange azote/éthanol avec une température systématiquement comprise entre -100 °C et -110 °C (iii) nous avons ajouté un piège à  $\text{CO}_2$  à la suite du piège à eau afin de se placer dans les mêmes conditions de piégeage qu'avec la ligne d'extraction manuelle. A la suite de ces changements, les résultats en  $\delta\text{CO}_2/\text{N}_2$  n'ont plus variés entre des valeurs positives et négatives mais sont revenues à des valeurs très basses telles que celles observées lors de l'intercomparaison des résultats issus des deux lignes (printemps 2007).

Nous reportons également dans la Figure II.12 une comparaison entre des mesures (deux échantillons par niveau de profondeur) sur de la glace de NorthGRIP et de la glace de EDML qui (i) ont bénéficié du même protocole expérimental et analytique (ligne d'extraction semi-automatique) et (ii) ont été effectuées les mêmes jours. Pour les deux périodes de mesure (2-7 octobre 2007 et 7-8 juin 2008), il existe une différence systématique de précision analytique (ici, nous considérons l'écart-type) entre les mesures sur l'air de NorthGRIP et celle de EDML. Ainsi, l'écart-type entre deux répliquats de EDML est supérieur d'un facteur 2 à celui obtenu sur les échantillons de NorthGRIP. Ces résultats suggèrent que la faible précision analytique obtenue à EDML ne s'explique pas uniquement par un biais associé au récent protocole expérimental mis en place.



**Figure II.12.** NorthGRIP (grey triangles) and EDML (black circles) standard deviations for  $\delta^{15}\text{N}$  measurements on duplicate samples measured on a. the 2-5<sup>th</sup> of October 2007 period and b. the 7-8<sup>th</sup> of June 2008 period. Dotted lines represent the mean standard deviation level for each ice core on each time period; 2-5<sup>th</sup> October 2007: 0.006‰ on NorthGRIP duplicate  $\delta^{15}\text{N}$  measurements and 0.012‰ on EDML duplicate  $\delta^{15}\text{N}$  measurements; 7-8<sup>th</sup> June 2008: 0.008‰ on NorthGRIP duplicate  $\delta^{15}\text{N}$  measurements and 0.025 ‰ on EDML duplicate  $\delta^{15}\text{N}$  measurements.



De cette constatation associée aux résultats de Landais et al. (2006a) qui démontrent une reproductibilité des résultats moins bonne pour les résultats de EDML par rapport à ceux de NorthGRIP mesurés pourtant via la ligne d'extraction manuelle, nous supposons que le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  de EDML présente une variabilité à l'échelle centimétrique qui affecte la reproductibilité des analyses et qui n'est pas suggérée par les résultats obtenus sur l'air de EDC ou celui des sites groenlandais. L'examen détaillé des séries de données renforce cette hypothèse. La Table II.6.a reprend quelques uns des résultats obtenus via la ligne d'extraction semi-automatique pour des niveaux de profondeurs mesurés au minimum trois fois. Ces mesures sont caractéristiques de la variabilité observée entre des répliquats d'un même niveau de profondeur. Afin de tester si effectivement le  $\delta^{15}\text{N}$  peut varier à l'échelle centimétrique, une courte série de mesures a été entreprise sur un échantillon à ~1950 m de profondeur pour lequel nous possédions 12 cm de glace. Nous avons éliminé le biais potentiel associé à l'utilisation de la ligne d'extraction semi-automatique en faisant l'extraction d'air via la ligne manuelle. Cet échantillon a été découpé en six morceaux après avoir retiré 3 mm de glace sur chaque face le long et perpendiculairement à l'axe du forage. La quantité de glace pour chaque échantillon est de l'ordre de 10-15 g, i.e. équivalente à celle utilisée lors de la mesure en routine des échantillons. Les résultats de l'analyse sont présentés dans la Table II.6.b. L'écart-type obtenu est égal à 0.014 ‰, 0.033 ‰ et 3 ‰ pour le  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  respectivement. La variabilité obtenue sur 12 cm de glace est donc significative sachant que la précision pour chaque échantillon associée à l'acquisition de deux séquences de 16 mesures sur le Delta V est inférieure à 0.010‰, 0.025‰ et 0.007‰ pour le  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  respectivement. Cependant, notre étude est ponctuelle et des conclusions plus définitives quant à l'hypothèse d'une variabilité à l'échelle centimétrique du  $\delta^{15}\text{N}$  induisant une précision analytique moins bonne que classiquement mesurée, doivent se baser sur plus de mesures « test » de ce type sur la glace de EDML. Ce type de test doit également être effectué sur d'autres carottes de glace.

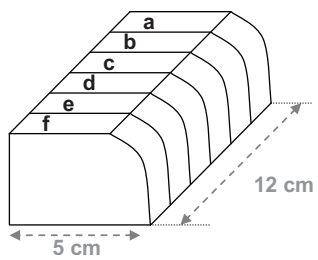
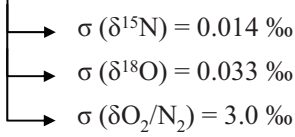
Nous ne rejetons pas complètement l'hypothèse d'un biais analytique pour expliquer la reproductibilité des résultats de  $\delta^{15}\text{N}$ . En effet, la Figure II.12 illustre également le fait que si la même différence de précision analytique est observée entre les échantillons de NorthGRIP et EDML pour les deux périodes de temps considérées, la qualité des mesures se dégrade dans le temps puisque  $\sigma$  est égal à 0.006‰ à NorthGRIP, 0.012‰ à EDML et 0.008‰ à NorthGRIP et 0.025‰ à EDML pour les périodes du 2-5 Octobre 2007 et du 7-8 Juin 2008 respectivement. Nous observons une différence similaire si nous considérons la variance intra-classe du  $\delta^{15}\text{N}$  calculée sur nos deux séries de mesures puisqu'elle passe de 0.018‰ pour les mesures de l'automne 2007 à 0.032‰ pour les mesures de l'été 2008. Nous reprenons plusieurs hypothèses pour expliquer cette différence comme associée à un biais analytique:

- la correction de type linéaire appliquée aux données de  $\delta^{15}\text{N}$  pour les interférences avec  $\text{CO}^+$  ne permet pas de corriger correctement le  $\delta^{15}\text{N}$  pour des gammes de valeurs de  $\delta\text{CO}_2/\text{N}_2$  positives obtenus pendant la série de mesure de l'automne 2007. L'ajout d'un piège à  $\text{CO}_2$  à la suite du piège a permis de stabiliser les valeurs de  $\delta\text{CO}_2/\text{N}_2$  à des valeurs très négatives (-600/-700‰) cependant l'extrapolation linéaire n'est peut être pas appropriée pour des valeurs si faibles et des tests devront être effectués dans le futur ;



a.	<b>Samples</b>	<b><math>\delta^{15}\text{N}</math></b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math></b>	<b><math>\sigma</math> (<math>\delta^{15}\text{N}</math>)</b>	<b><math>\sigma</math> (<math>\delta^{18}\text{O}</math>)</b>
	1143 a	0.394	1.428	0.014	0.036
	1143 b	0.365	1.456		
	1143 c	0.394	1.511		
	1143 d	0.386	1.484		
	1204 a	0.384	1.243	0.031	0.068
	1204 b	0.337	1.152		
	1204 c	0.325	1.111		
	1385 a	0.360	1.186	0.011	0.052
	1385 b	0.354	1.109		
	1385 c	0.375	1.210		
	1892 a	0.336	0.976	0.031	0.068
	1892 b	0.351	1.089		
	1892 c	0.292	0.968		
	1900 a	0.454	1.385	0.027	0.062
	1900 b	0.471	1.411		
	1900 c	0.419	1.293		
	2185 a	0.448	0.938	0.041	0.107
	2185 b	0.459	0.881		
	2185 c	0.495	0.848		
	2185 d	0.397	0.688		
	2283 a	0.453	1.418	0.044	0.057
	2283 b	0.402	1.427		
	2283 c	0.364	1.324		

b.	
	

Sample 1951	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{O}_2/\text{N}_2(\text{corrN}_2)$
a	0.401	0.906	-18.85
b	0.403	0.858	-11.89
c	0.397	0.830	-11.94
d	0.395	0.882	-16.01
e	0.368	0.815	-11.42
f	0.404	0.870	-11.40

→  $\sigma$  ( $\delta^{15}\text{N}$ ) = 0.014 ‰

→  $\sigma$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) = 0.033 ‰

→  $\sigma$  ( $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ) = 3.0 ‰

**Table II.6. a. Some characteristic examples of EDML  $\delta^{15}\text{N}$  replicates measurements (at least 3 replicates) showing a significant variability. b. Cutting the 12cm-long sample from EDML ice core to study centimeter-scale variability of the isotopic composition and measurements obtained on the 6 samples for  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  corrected for gravitational fractionation.**

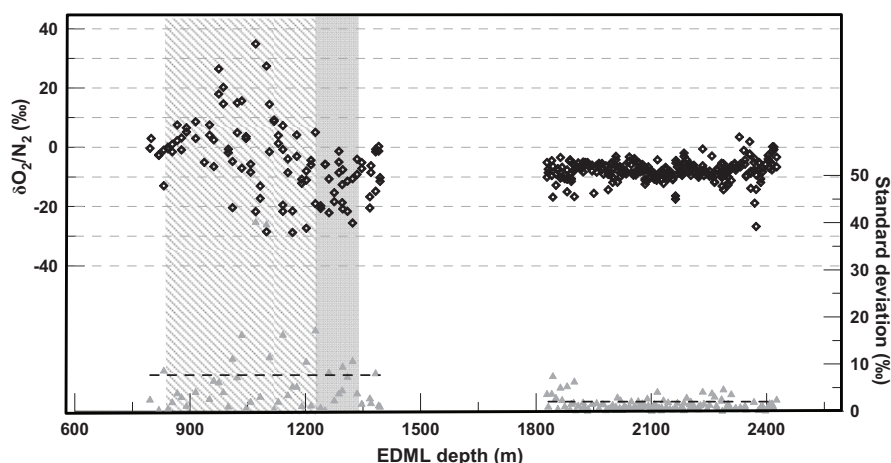
- la correction « de dérive » liée à la mesure successive des huit cannes du multiport ne permet pas de rendre compte de la dérive réelle qui s'est opérée au cours du temps. Cependant, nous avons déjà évoqué la disparition de cette dérive après le changement de la carte électronique sur le Delta V en décembre 2009 ;

- l'intercomparaison de mesures de standards d'air sur le MAT 252 et le Delta V en 2008 par G. Dreyfus a montré ce dernier est moins stable que l'ancien spectromètre de masse sur lequel les mesures isotopiques de A. Landais et G. Dreyfus ont été effectuées. Ce problème était peut être dû à un mauvais réglage électronique de la source du spectromètre de masse qui a été mis en évidence en février 2010 et réglé depuis. D'ailleurs, les  $S_{\text{pooled}}$  obtenues pour le  $\delta^{15}\text{N}$  et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  entre les deux séries de mesure sur la glace de Berkner Island, toutes deux effectuées via la ligne d'extraction manuelle, illustre une meilleure reproductibilité des résultats en  $\delta^{15}\text{N}$  pour la série la plus récente (Table II.4).

Finalement, nous avons évoqué différents facteurs qui peuvent influencer la précision analytique obtenue sur les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  effectuées sur la glace de EDML. Des analyses à très haute résolution doivent être effectuées pour savoir si la variabilité mesurée dans le  $\delta^{15}\text{N}$ , est liée aux propriétés intrinsèques de l'air piégé dans la glace. De nouveaux travaux et tests doivent être faits sur la ligne d'extraction elle-même pour identifier puis annuler les biais

potentiels qu'elle induit sur les mesures. Cela permettra à l'avenir de s'affranchir de manière formelle de l'hypothèse d'un biais d'origine analytique.

### 3.6.2. Les profils de $\delta O_2/N_2$



**Figure II.13.** EDML  $\delta O_2/N_2$  measurements (left axis, black diamond) and associated standard deviation (right axis, grey triangle). Dashed black lines indicated  $S_{pooled}$  for interval 795-1394m and 1829-2426 m equal to 7.6 ‰ and 2 ‰ respectively. Shaded box indicates the bubble-clathrate transition zone in the EDML ice core (Faria et al., 2010). Grey box indicates the zone below the bubble-clathrate transition zone where our data highlight persistent variations up to 20‰, suggested as well at centimeter- scale by high resolved  $\delta O_2/N_2$  measurements from Lüthi et al. (in press).

Le calcul de la variance intra-classe sur la série de mesures de  $\delta O_2/N_2$  à EDML révèle également une variabilité importante d'un réplicat à l'autre (égale à 6.3‰ sur la série de mesures de l'automne 2007) mais dans ce cas de figure, d'autres processus sont certainement à mettre en cause indépendamment du protocole expérimental et analytique. Ainsi, le profil de  $\delta O_2/N_2$  enregistre des valeurs variant entre  $-25\text{‰}$  et  $+40\text{‰}$  avec des différences entre deux répliquats pouvant atteindre 20‰ (Figure II.13) entre 795 et 1394 m de profondeur. Ces résultats ne sont pas surprenants dans la mesure où l'intervalle de profondeur 900-1200 m correspond à la zone où les bulles d'air se convertissent progressivement en hydrates de gaz (Faria et al., 2010 ; cf. Chapitre 1). En plus de ces fractionnements associés à la transformation des bulles d'air en clathrates, cette zone, appelée « zone de transition bulles-clathrates » coïncide avec la « brittle zone » où la glace, très sensible aux variations de pression et de température lors de sa remontée en surface se fracture facilement. Le développement de fractures favorise des pertes additionnelles de gaz (Bender et al., 1995) en plus de la perte progressive de gaz liée à la conservation qui affecte l'ensemble de l'enregistrement glaciaire. Les échantillons au delà de 1800 m de profondeur sont constitués de glace où ne subsiste que de l'air sous forme de clathrates. Ils montrent (i) une variabilité du profil en  $\delta O_2/N_2$  de l'ordre de 10‰ (les valeurs sont comprises entre -5 et -15‰ en moyenne) semblable à ce qui est observé à Vostok (Bender, 2002), Dome F (Kawamura et al., 2007b) et GISP2 (Suwa and Bender, 2008b) et (ii) une variance intra-classe égale à 2‰ contre 7.6‰ pour les mesures effectuées sur de la glace qui correspondent à la zone de transition bulles-clathrates (Figure II.13).

Le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  mesuré en dessous de la zone de transition bulles-clathrates présente une variabilité, certes moins importante que dans la zone de transition elle-même, mais qui reste supérieure (amplitude de l'ordre de 20‰) à celle observée au delà de 1800 m. Des mesures récentes à l'échelle centimétrique de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  entre 1220 et 1380 m de profondeur sur la glace de EDML révèlent également une variabilité de l'ordre de 20‰ (Lüthi et al., sous presse). Ces variations à l'échelle du centimètre et mesurées sur de la glace constituée exclusivement de clathrates sont associées à des variations de l'ordre de 25 ppm de la concentration en  $\text{CO}_2$ . Combinés à des observations macroscopiques de la structure de la glace, ces résultats suggèrent qu'un fractionnement élémentaire à l'échelle spatiale se produit en lien avec les processus de formation des clathrates et affectent les quelques dizaines de mètres de glace située en dessous de la zone de transition bulles-clathrates. Pour plus de détails, l'Annexe 4 présente l'article de Lüthi et al. (sous presse) dans la revue *Earth and Planetary Science Letters* auquel nous avons participé dans le cadre de mesures à l'échelle centimétrique de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ .

Les échantillons mesurés sur le forage TALDICE sont compris entre 582 et 902 m de profondeur, un intervalle de profondeur qui correspond à de la glace avec de l'air uniquement sous forme de bulles jusqu'à ~617 m puis de la glace où co-existent bulles et clathrates. Les échantillons de Berkner Island ont été mesurés uniquement sur de l'air sous forme de bulles. Seule l'étude de Bender (2002) reporte des mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  faites sur l'air piégé sous forme de bulles et les données de Vostok montrent une dispersion des résultats intermédiaires entre ceux obtenus sur la zone de transition bulles-clathrates et ceux obtenus sur de l'air sous forme de clathrates uniquement.

L'utilisation du signal de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  en tant qu'outil de datation orbital s'applique à des échelles de temps longues (plusieurs dizaines de milliers d'années) et s'est basée sur des mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  effectuées sur de l'air sous forme de clathrates. Dans le cas de la carotte de EDML, contraindre sa chronologie via cette méthode nécessite d'étendre les mesures dans la partie du forage en amont de 1800 m de profondeur mais en dessous de la zone de transition bulles-clathrates, et plus profond dans le forage. Nous n'utilisons pas le signal  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de EDML dans ce cadre là et ne revenons pas dessus dans la suite de ce manuscrit.

### 3.6.3. Les profils de $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$

Nous nous intéressons désormais à la variance intra-classe du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  qui est légèrement supérieure à celle obtenue pour les mesures de Amaelle Landais et Gabrielle Dreyfus (Table II.4). *Peut-on diminuer cette variance intra-classe en corrigeant nos données de  $\delta^{18}\text{O}$  de la perte de gaz lié aux processus post-forages (cf. §1) ?*

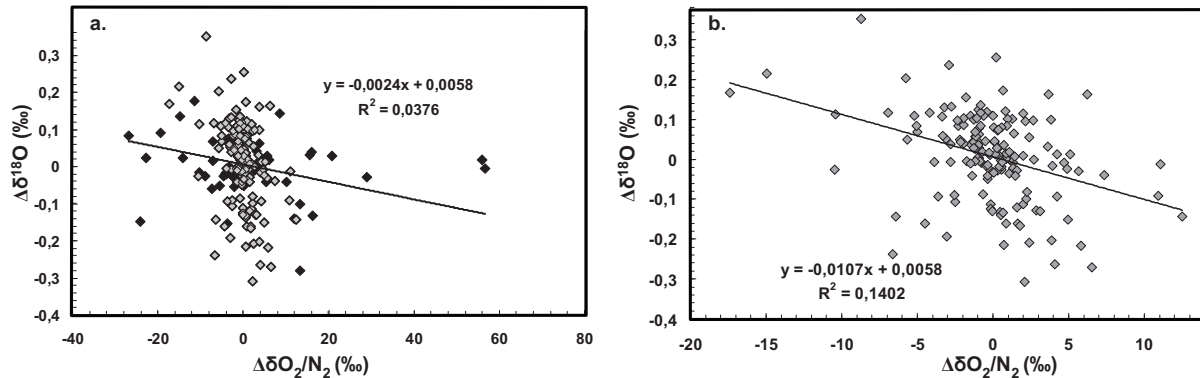
Les données de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  permettent d'exprimer cet effet puisque des mesures du rapport  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  faites à plusieurs années d'intervalle montrent un appauvrissement plus important qui traduit une perte préférentielle de l'oxygène au diamètre moléculaire plus faible par diffusion depuis les couches superficielles de l'échantillon (Ikeda-Fukazawa et al., 2005 ; Kawamura et al., 2007b). De plus, sur la base de mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sur la glace de Dome F, Kawamura et al. (2007b) trouvent en particulier une diminution de 6.6‰ de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  par année de stockage à -25°C. Cette perte n'influe pas sur les données de  $\delta^{15}\text{N}$  (Landais, 2004) mais est associée à un fractionnement isotopique de l'oxygène. Les mesures de  $\delta^{18}\text{O}$  peuvent être corrigées de cet

effet de stockage en utilisant les mesures de  $\delta O_2/N_2$ . Nous redonnons ici l'équation (E.II.1) présentée au début de ce chapitre :

$$\Delta\delta^{18}O = -0.01 \times \Delta\delta O_2 / N_2$$

Elle traduit l'écart entre les valeurs de  $\delta^{18}O$  et l'écart entre celles de  $\delta O_2/N_2$  pour deux répliquats. La pente de l'ordre de -0.01 est observée sur plusieurs sites de forages : GRIP (Landais et al., 2003c), Dome C (Dreyfus et al., 2007), Vostok (Suwa and Bender, 2008a) et Siple Dome (Severinghaus et al., 2009).

Nous avons représenté le  $\Delta\delta^{18}O$  en fonction du  $\Delta\delta O_2/N_2$  pour l'ensemble des données mesurées sur la glace de EDML (Figure II.14.a). Le faible coefficient de corrélation ( $R^2 = 0.0376$ ) associé à la droite de régression linéaire tracée témoigne de l'absence d'une tendance significative dans la relation «  $\Delta\delta^{18}O$  vs  $\Delta\delta O_2/N_2$  ». Ce résultat n'est cependant pas étonnant puisque il tient compte des échantillons très fractionnés en  $\delta O_2/N_2$  mesurés dans la zone de transition bulles-clathrates. C'est pourquoi nous avons tracé cette même relation en ne tenant compte que des échantillons mesurés au delà de 1800 m de profondeur (Figure II.14.b). Dans ce second cas, la régression linéaire fournit une droite de pente semblable à celle classiquement observée sur les autres sites de forage profond mais le coefficient de corrélation reste très faible ( $R^2 = 0.1401$ ). Cependant, étant donné que les échantillons de EDML ont été stockés entre 4 à 5 ans dans des chambres froides régulées entre -20 et -25°C, il semble peu probable qu'ils n'aient pas été affectés par des pertes de gaz. Nous avons donc choisi d'appliquer la correction exprimée par l'équation II.1 pour les mesures de  $\delta^{18}O$  obtenues sur l'intervalle 1800-2400m. Il en résulte une réduction de 0.044‰ à 0.039‰ de la variance intra-classe calculée pour le  $\delta^{18}O_{atm}$ .



**Figure II.14.** a.  $\Delta\delta^{18}O$  vs  $\Delta\delta O_2/N_2$  for all EDML duplicate samples (sample above 1800 m, black diamond; sample below 1800 m, grey diamond). b.  $\Delta\delta^{18}O$  vs  $\Delta\delta O_2/N_2$  only for EDML duplicate samples below 1800m. The equation and the correlation coefficient are given for the linear fit (black line). In the second case, data fit on a linear relationship with a similar slope than the one observed on GRIP (Landais et al., 2003c), EDC (Dreyfus et al., 2007) and Siple Dome (Severinghaus et al., 2009). Despite a weak correlation coefficient, we use such a relation to correct  $\delta^{18}O$  data EDML depth below 1800 m.

La relation linéaire entre  $\Delta\delta^{18}O$  versus  $\Delta\delta O_2/N_2$  de pente -0.010 est retrouvée sur les échantillons de TALDICE et de Berkner Island mais les coefficients de corrélation sont faibles dans les deux cas ( $R^2$  inférieur à 0.1). D'ailleurs, en appliquant cette correction aux données de  $\delta^{18}O$ , nous observons qu'elle n'a pas d'impact significatif sur la variance intra-classe du  $\delta^{18}O_{atm}$ , i.e. elle varie de 0.0306‰ à 0.0297‰ et de 0.0302‰ à 0.0295‰ entre les

données non-corrigées et corrigées de TALDICE et Berkner Island respectivement. Les échantillons mesurés sur ces forages récents ne semblent pas encore affectés de manière significative par une perte de gaz liée à la conservation de la glace en chambre froide à -25°C.

### **4. Mesure de la concentration de méthane dans la glace par chromatographie gazeuse**

L'analyse de la teneur en méthane dans les bulles d'air piégées dans la glace a été initiée dans les années 70 (Robbins et al., 1973), puis a été perfectionnée dans les années 80 (e.g. Craig and Chou, 1982). Au LGGE, la méthode expérimentale a été développée dans le cadre de la thèse de Jérôme Chappellaz (1990) puis le montage expérimental a été automatisé partiellement (Bordes, 1999). Le principe repose sur une technique d'extraction humide des gaz puis leur détection dans un chromatographe en phase gazeuse.

Dans le cadre de cette thèse nous avons ainsi utilisé ce montage expérimental en collaboration avec Jérôme Chappellaz et Daphné Buiron. La concentration en méthane de l'air piégé dans la glace a été analysée sur des échantillons du forage d'EDML couvrant l'intervalle de profondeur 1565-2500 m et des échantillons du fond de la carotte de NorthGRIP (3000-3080 m). De nouveaux développements expérimentaux sont en cours au LGGE et vont rendre possible la mesure par méthode laser de la concentration en méthane de l'air piégé dans la glace. L'instrument SARA est actuellement sur le site de NEEM et, couplé au système d'extraction et d'analyses chimiques en continu (CFA pour Continuous Flow analysis), il permet l'acquisition en simultané et de manière continue de mesures de méthane en parallèle de l'avancement du forage.

#### **4.1. Protocole expérimental**

Le protocole expérimental d'extraction des gaz et d'analyse par chromatographie gazeuse ayant été largement décrit dans les travaux de Jérôme Chappellaz (1990) et Laetitia Loulergue (Loulergue, 2008), nous ne reprendrons ici que les grandes lignes de cette méthode qui permet d'analyser la concentration en méthane de 11 échantillons de glace en 5h15 avec une précision analytique inférieure à 10 ppbv (Chappellaz, 1990).

##### **4.1.1. Principe de la mesure par chromatographie gazeuse**

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer les différents constituants gazeux présents dans les bulles piégés dans la glace : CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, air (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>). L'air extrait de la glace est introduit dans une colonne chromatographique qui renferme une substance active appelée phase stationnaire, puis ils sont transportés à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur (hélium pur à 99.9995%). Le CH<sub>4</sub>, le CO<sub>2</sub>, le N<sub>2</sub>O, et l'air sont séparés et sortent de la colonne les uns après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules gazeuses. Les temps de rétention sont connus et propres à chacun des composés gazeux. A la sortie de la colonne de séparation, deux détecteurs permettent de quantifier chacun des constituants. Leurs signaux sont transmis à un intégrateur puis finalement les concentrations en méthane sont calculées via un programme basic et un tableur Excel.



#### 4.1.2. Extraction et analyse des gaz

L'extraction des gaz développée au LGGE se fait par fusion-regel après connexion des cellules en verres contenant les échantillons à une ligne d'extraction qui permet de faire le vide. Une fois que le gaz est extrait de chaque échantillon et la phase liquide regelée, le programme LABVIEW lance l'étalonnage du chromatographe, étape nécessaire étant donné que celui-ci ne donne qu'une mesure relative. Lors de cette phase, un gaz de composition connue (gaz étalon) est injecté dans un volume constant avant d'être détendu dans le chromatographe. Les gaz de chaque cellule sont ensuite analysés selon le même principe que le gaz étalon : par trois détentes non successives pour un même échantillon, ceci permettant de détecter une éventuelle fuite induisant une dérive de la concentration entre les trois détentes.

#### 4.2. Evaluation de la précision expérimentale

Deux sources principales d'erreurs sont considérées : la précision de la mesure et la dispersion statistique. L'erreur systématique liée à une dérive possible du gaz étalon et des erreurs associées à la contamination introduite par le système analytique est minime aux vue des tests effectués sur le gaz étalon et par la mesure de blancs expérimentaux par Laetitia Loulergue (2008).

##### 4.2.1. La précision de la mesure

La précision sur le résultat de l'analyse dépend de la pression du gaz injecté dans le chromatographe et de la dispersion de l'étalonnage. Cette erreur sur la concentration  $C$  s'exprime selon l'équation suivante :

$$\Delta C = C \times \frac{\sqrt{\sum S_{CH_4}^2}}{\sum P_{CH_4}} \frac{t_{1-\alpha/2}^{N-2}}{1} \quad (E.II.9)$$

Avec  $\sum P_{CH_4}$  : la somme sur trois détentes des pressions partielles de méthane déduite de l'étalonnage,  $\sum S_{CH_4}^2$  : la somme, sur trois détentes, de la variance résiduelle de chaque pression partielle de méthane ;  $t_{1-\alpha/2}^{N-2}$  : variable de Student à  $N-2$  degrés de liberté ( $N$  : nombre de points d'étalonnage) et au niveau de confiance 95% ( $1-\alpha/2=0.975$ ).

##### 4.2.2. La dispersion statistique

Sites	EDML (this study)	EDML (L. Loulergue)	NorthGRIP (this study)	NorthGRIP (B. Lemieux)
$\sigma$	7.6ppbv	9.1 ppbv	8.8 ppbv	8.5 ppbv
Deviation from $\sigma$	4.2 ppbv	6.4 ppbv	4.5 ppbv	5.4 ppbv

**Table II.7. Mean standard deviation (noted  $\sigma$ ) and deviation from the mean standard deviation on 3 replicate for EDML and northGRIP samples for the 3 time-period of measurements.**

Nous avons calculé l'erreur statistique sur la valeur moyenne de chaque échantillon qui correspond à l'écart-type observé sur les trois détentes pour chaque échantillon de gaz. Cette erreur moyenne est de  $7.6 \pm 4.2$  ppbv et de  $8.8 \pm 5.4$  ppbv pour les échantillons mesurés sur les forages d'EDML et de NorthGRIP respectivement (Table II.7). Cette dispersion statistique est comparable aux résultats obtenus précédemment sur ces mêmes sites qui sont

de  $9.1 \pm 6.4$  ppbv à EDML mesurés par Laetitia Louergue et  $8.5 \pm 5.4$  ppbv à NorthGRIP par Bénédicte Lemieux-Dudon.

La Table II.7 présente ces erreurs expérimentales qui sont satisfaisantes au vu des  $10 \pm 6$  ppbv de dispersion statistique obtenus avec l'ancienne ligne manuelle (Chappellaz et al., 1997). Les mesures de méthane sont exploitées dans les Chapitres IV et V exceptées certaines mesures sur la glace de EDML correspondant à des niveaux de profondeurs entre 1565-1800m et 2370-2500m (42 niveaux de profondeur) qui ont été utilisées par Adrian Schilt (Université de Bern) pour construire une courbe composite de CH<sub>4</sub> sur les 140 000 dernières années. Cette courbe est exploitée, associée à des mesures d'oxyde nitreux dans le cadre d'un article en révision pour la revue *Earth and Planetary Science Letters* auquel nous avons participé (Annexe 5).

### 4.2.3. Précision expérimentale finale

De manière conservative nous pouvons considérer que la concentration moyenne de méthane obtenue sur un échantillon de glace est correcte dans une marge de 10 ppbv (1 sigma). Cette incertitude est suffisamment petite pour nous permettre une exploitation détaillée des données de méthane et dégager les tendances temporelles de ce signal. Cependant, elle ne nous autorisera pas à discuter des variations de méthane inférieures à 20 ppbv (Chapitres IV et V).

## Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons mesuré la concentration en méthane et les rapports isotopiques  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$  dans l'air piégé dans la glace. Au total 788 mesures isotopiques et 239 analyses de la concentration en méthane ont été effectuées grâce à des méthodes expérimentales développées au LSCE, SIO et LGGE.

En particulier, nous avons bénéficié du protocole expérimental pour les mesures des isotopes des gaz rares développé uniquement dans le laboratoire de Jeff Severinghaus. Ces analyses nous permettent d'apporter des informations inédites sur l'épaisseur des zones convectives en période glaciaire dans les forages EPICA (Chapitre III). Au LGGE, la concentration en méthane peut être mesurée de manière routinière grâce à un protocole expérimental semi-automatisé et permettant d'obtenir des précisions de l'ordre de 10 ppbv, ce qui représente moins de 2% environ des concentrations mesurées. Ces mesures sur les enregistrements d'EDML et de NorthGRIP offrent des contraintes stratigraphiques précises dans le cadre de la synchronisation des deux enregistrements glaciaires (Chapitre IV). Cette précision obtenue sur un échantillon de 6 cm de glace permet de produire des mesures à haute résolution sur le fond du forage de NorthGRIP et de mettre ainsi en évidence puis d'interpréter en terme climatique une variabilité multi-décennale de la concentration en CH<sub>4</sub> au cours du premier événement rapide, le DO 25 (Chapitre V).

Au LSCE, une partie de nos résultats a été obtenue par le biais d'une nouvelle ligne d'extraction automatique. Nous avons vu que les précisions obtenues sur l'enregistrement de  $\delta^{15}\text{N}$  à EDML (0.018‰ et 0.032‰ pour chacune des séries de mesures) ne sont pas aussi bonnes que celles obtenues récemment via la ligne d'extraction manuelle (0.007‰ sur la glace de Berkner Island et 0.008‰ sur la glace de TALDICE) et il semble qu'au cours du



temps la précision de nos mesures se soit dégradée. S'il est impératif que le protocole expérimental associé à cette ligne et à la mesure via le Delta V soit l'objet d'une nouvelle série de test (comprendre les faibles concentrations en CO<sub>2</sub> obtenues, fabrication de nouveaux gaz standards, tester les cannes du multiport), il est également possible d'attribuer en partie cette précision analytique à la qualité même de la glace de EDML. Ces résultats doivent être confirmés par des tests sur de la glace en provenance d'autres sites antarctiques et groenlandais. Nous présentons les nouvelles mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  effectuées sur TALDICE et Berkner Island dans le Chapitre III.

La précision de nos mesures sur le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est à mettre en lien avec le fait qu'une partie de nos échantillons correspond à la zone de transition bulles-clathrates d'une part. D'autre part, dans le cas d'EDML, les échantillons sont probablement affectés par des problèmes liés à la conservation de la glace en chambre froide à -20°C. Dans ce cadre-là, l'enregistrement de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de EDML mesuré sur de la glace constituée uniquement de clathrates doit être complété avant de pouvoir être utilisé pour apporter des contraintes en terme de datation orbitale. Par contre, ces données sont utilisées pour corriger les données de  $\delta^{18}\text{O}$  de l'effet de la perte de gaz pendant la période de stockage et permettent de diminuer la variance intra-classe des données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  de EDML de 0.044‰ à 0.039‰. De façon complémentaire au profil de méthane, le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  d'EDML sera utilisé en tant que traceur atmosphérique global et associé au profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  acquis par Amaëlle Landais à NorthGRIP dans le but de synchroniser les deux enregistrements glaciaires (Chapitre IV).

Finalement, ces mesures nous permettent d'apporter des informations sur des thématiques aussi variées qu'étroitement liées que sont (i) les processus physiques dans les névés polaires (Chapitre III), (ii) la datation des archives glaciaires (Chapitre IV) (iii) la reconstitution paléoclimatique (Chapitre V). De plus, ces analyses appliquées à des échantillons provenant de différents sites de forages (Forage EPICA, NorthGRIP, Berkner Island et TALDICE, cf. Chapitre I) nous permettent d'intégrer dans un point de vue global toutes ces informations issues de l'air piégé dans les glaces polaires.

**Chapitre III.**  
**Dynamique des névés**



*A NEEM shallow core (2008, source : [www.neem.ku.dk](http://www.neem.ku.dk), Henning Thing )*



## Introduction

Les mesures isotopiques et élémentaires effectuées sur l'air piégé dans la glace et dans le névé sont des données expérimentales essentielles pour **(i)** caractériser la structure de ce milieu poreux (e.g. Sowers et al., 1992 ; Landais et al., 2006a; Kawamura et al., 2006), **(ii)** interpréter le transport des gaz dans le névé (e.g. Schwander et al., 1997 ; Spahni et al., 2003) **(iii)** comprendre les mécanismes de piégeage des bulles d'air dans la glace (e.g. Sowers et al., 1989 ; Severinghaus and Battle, 2006) ou encore **(iv)** tester la capacité des modèles de densification de névé à estimer correctement l'évolution du  $\Delta_{age}$  le long de la carotte de glace (e.g. Arnaud et al., 2000 ; Goujon et al., 2003).

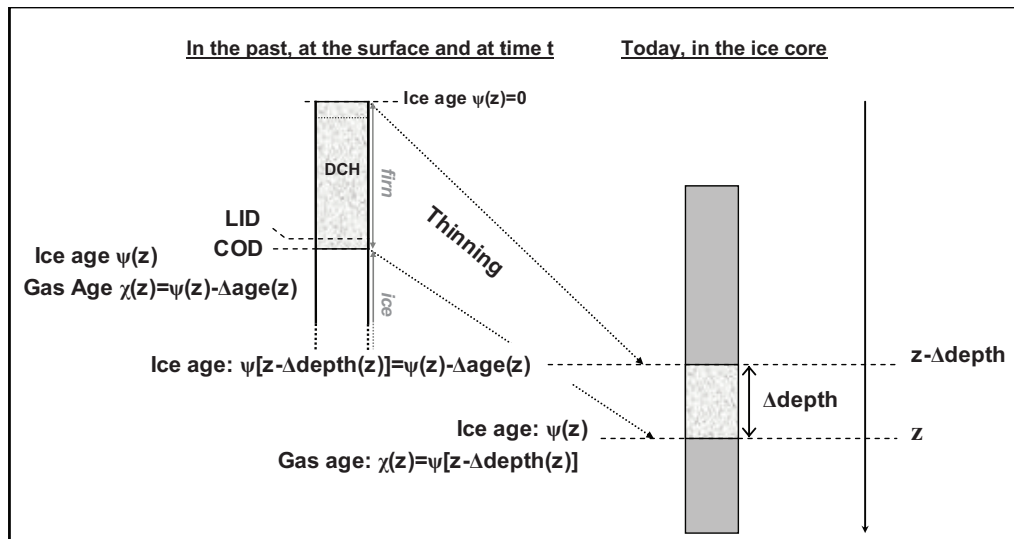
Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué des mesures isotopiques sur *l'air du névé* du forage de NEEM (Annexe 3), mais nous nous sommes surtout attachés à apporter des contraintes nouvelles sur la signification des profils de  $\delta^{15}N$  en Antarctique mesurés dans *l'air piégé dans la glace*, puisque les modèles de densification de névé prédisent une évolution du  $\delta^{15}N$  et du  $\delta^{40}Ar$  pendant les déglaciations inverse à ce qui est mesuré (Caillon et al., 2001b ; Kawamura, 2000; Landais et al., 2006a ; Dreyfus et al., 2010). *Est-ce lié au fait que les modèles ne représentent pas correctement la structure du névé antarctique glaciaire ou est-ce associé à une mauvaise estimation de leurs paramètres d'entrée (température et taux d'accumulation) ?*

Tout d'abord, nous définissons les relations entre les différentes grandeurs glaciologiques que nous abordons par la suite : la profondeur de fermeture des pores, la différence d'âge entre la glace et l'air à une même profondeur ou encore la fonction d'amincissement... Ces grandeurs glaciologiques sont liées à la densification progressive de la neige en glace au sein du névé, dont nous explicitons la description dans les deux modèles utilisés (Arnaud et al., 2000 ; Goujon et al., 2003), et à l'enfouissement progressif de la glace au sein de la calotte. Ces modèles de densification de névé nécessitent d'être forcés par des scénarios de la température et du taux d'accumulation: nous présenterons les différentes méthodes qui existent actuellement pour estimer leurs évolutions passées. Dans un second temps, nous dressons un état de l'art sur les mesures de  $\delta^{15}N$  effectuées en Antarctique qui montre que l'évolution du  $\delta^{15}N$  en période glaciaire reste mal comprise. Ensuite, nous apportons des résultats originaux basés sur la mesure des isotopes du krypton. Ils nous permettent de tester l'hypothèse d'une épaisse zone convective en période glaciaire dans les névés des forages EPICA pour expliquer le désaccord observé entre les profils de  $\delta^{15}N$  et les résultats sur la modélisation de la profondeur de fermeture des pores. Nous présentons ensuite deux nouveaux profils de  $\delta^{15}N$  couvrant la dernière déglaciation pour deux sites de forages côtiers, Berkner Island et Talos Dome. Finalement, au travers de ces nouvelles données et des résultats préexistants, nous tâcherons de proposer un schéma de fonctionnement du névé en fonction des conditions de surface qui permettrait d'affiner leur représentation dans les modèles.

## 1. Le névé : grandeurs associées et modélisation

### 1.1. Définitions des grandeurs utilisées

Les fractionnements isotopiques dans le névé se font dans la zone diffusive (**DCH** pour « Diffusive Column Height ») jusqu'à la « Lock-In Depth » (**LID**), profondeur pour laquelle la diffusion verticale des gaz cesse et donc, profondeur à laquelle la composition de l'air est enregistrée. La fermeture complète des pores, définie en terme de densité dans les modèles, s'opère quelques mètres plus bas (0 à 13 m pour les névés actuels étudiés, Landais et al., 2006) à la profondeur de fermeture des pores (ou **COD**, pour « Close Off Depth »). La COD caractérise la base du névé (Figure III.1). Il résulte de ce mécanisme de piégeage une différence d'âge entre l'air et la glace à une même profondeur, notée  $\Delta\text{age}$ , que nous avons déjà abordée. Le  $\Delta\text{age}$  varie de quelques centaines d'années pour les sites chauds à forte accumulation du Groenland jusqu'à quelques milliers d'années pour les sites froids à faible taux d'accumulation d'Antarctique de l'Est (Figure III.2).



*Figure III.1. Link between ice age, gas age,  $\Delta\text{age}$  and  $\Delta\text{depth}$ . The vertical compression of the ice layers is expressed with the thinning function. On the firn structure (left panel) are added limits to represent the Diffusive Column Height (DCH), the Lock-in Depth (LID) and the Close-Off Depth (COD). Note that the COD represents the bottom of the firn but since vertical diffusion stops at the LID, the LID is a more accurate parameter to constraint  $\Delta\text{depth}/\Delta\text{age}$ .*

Des événements de même âge sont donc enregistrés dans le forage à une profondeur plus importante dans la phase gaz que dans la phase glace à cause du piégeage de l'air à la base du névé. Cette différence de profondeur entre l'air et la glace de même âge est notée par la suite  $\Delta\text{depth}$  (pour  $\Delta\text{profondeur}$ ) (Figure III.1).

En période glaciaire, le taux d'accumulation est plus faible, c'est pourquoi, en considérant un processus de densification à vitesse constante, on s'attend à une diminution de la COD. Cependant la vitesse de densification de la neige et du névé varie en fonction de la charge (i.e. l'accumulation successive des couches de neige) et de la température (qui influence le profil de densité). Ainsi, le processus de densification est ralenti quand la température de surface est plus faible. Les modèles de névé simulent donc des COD plus

profondes pendant les conditions glaciaires des sites polaires et le faible taux d'accumulation contribue à une augmentation du  $\Delta\text{age}$  (Figure III.2).

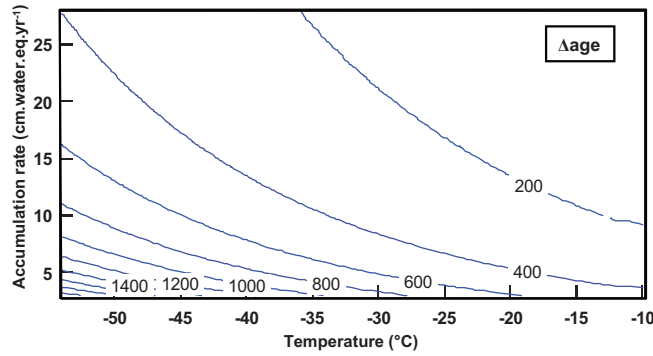


Figure III.2.  $\Delta\text{age}$  (years) evolutions versus accumulation rate and temperature calculated by the steady-state firnification model of Arnaud et al. (2000).

Un troisième paramètre, la **fonction d'amincissement** ( $T(z)$ ), permet de relier la COD au  $\Delta\text{depth}$ . Une couche de glace subit un amincissement qui peut être défini comme le rapport entre l'épaisseur de la couche annuelle,  $L(z)$ , à la profondeur  $Z$  et l'épaisseur de cette couche au moment de son dépôt,  $M(z)$  (Figure III.1) :

$$T(z) = \frac{L(z)}{M(z)} \quad (E.III.1)$$

Cette fonction  $T(z)$  diminue avec la profondeur pour traduire un amincissement d'autant plus fort que la couche de glace s'enfonce dans le forage. Elle peut être vue comme la déformation cumulée de la couche au cours de son trajet depuis la surface et est dépendante du régime d'écoulement de la glace en lien avec la topographie du site de forage (i.e. dôme, pente...), l'épaisseur de la calotte, la fonte et les mouvements de la glace à sa base. Elle est plutôt bien contrainte pour la partie haute des forages, cependant, l'incertitude relative associée augmente avec la profondeur. Cette incertitude peut atteindre 20% dans le fond des forages (Parrenin et al., 2004).

Deux approches empiriques permettent de contraindre le  $\Delta\text{depth}$  :

- d'une part, il peut être calculé le long du forage si un même événement est enregistré à la fois dans la phase gaz et dans la phase glace. Par exemple, au début des événements de DO enregistrés au Groenland, le  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré dans la phase gaz et le  $\delta^{18}\text{O}$  de la glace, tous les deux, marqueurs des augmentations de la température locale en surface, augmentent de façon synchrone (Severinghaus et al., 1998 ; Figure I.3).
- d'autre part, pour des périodes climatiques stables (accumulation et température stationnaires), le  $\delta^{15}\text{N}$  est uniquement affecté par un fractionnement isotopique d'origine gravitationnelle et permet d'obtenir des estimations de la DCH selon l'équation isobarique que nous rappelons ici (Sowers et al., 1992) :

$$DCH = \frac{\delta^{15}\text{N}}{1000} \times \frac{RT}{g} \quad (E.III.2)$$

Afin de déduire la LID ou la COD, il est nécessaire de faire des hypothèses sur les épaisseurs des zones convectives et non-diffusives (Landais et al., 2006a). Notons que nous utiliserons

par la suite la LID plutôt que la COD afin de nous affranchir de la zone non-diffusive. De plus, cette grandeur est plus appropriée pour calculer le  $\Delta\text{depth}$  (ou  $\Delta\text{age}$ ) de manière empirique puisque elle correspond à la profondeur à laquelle la diffusion de l'air s'arrête i.e. en bas de la zone diffusive. Le  $\Delta\text{depth}$  à une profondeur  $z$  est relié à la LID via l'équation suivante :

$$\Delta\text{depth}(z) = \text{LID}(z) \times 0.7 \times T(z) \quad (E.III.3)$$

La valeur de 0.7 représente un facteur de densification qui traduit la compaction progressive du névé (Barnola et al., 1991) pour les sites d'Antarctique de l'Est. Ce facteur est associé à une incertitude estimée à 5% (Blunier et al., 2004). En l'absence d'une zone convective, le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  est utilisé comme proxy de la LID et apporte ainsi des contraintes sur le  $\Delta\text{depth}$  (ou  $\Delta\text{age}$ ) le long d'un forage (Sowers et al., 1992 ; Blunier et al., 2004 ; Bender et al., 2006, Caillon et al., 2001a).

#### **1.2. Processus de densification et description des névés dans les modèles d'Arnaud et al. (2000) et de Goujon et al. (2003)**

Nous décrivons ici succinctement les processus pris en compte dans les modèles de densification de névé d'Arnaud et al. (2000) et de Goujon et al. (2003) que nous avons utilisés au cours de ce travail. Ces deux modèles, développés au LGGE, permettent de reconstruire l'évolution du profil de densité dans le névé. Ils sont basés sur des relations empiriques (entre la densité, la COD la température de surface et le taux d'accumulation) associées à des résultats issus d'études mécaniques et des informations de densité, de porosité fermée et sur la teneur en gaz.

Le modèle d'Arnaud et al. (2000) s'appuie sur les connaissances du frittage des poudres métalliques (céramiques) et ne s'applique que pour des conditions stationnaires de température et d'accumulation. Il définit trois zones de névé ou étapes de densification caractérisées par des densités critiques :

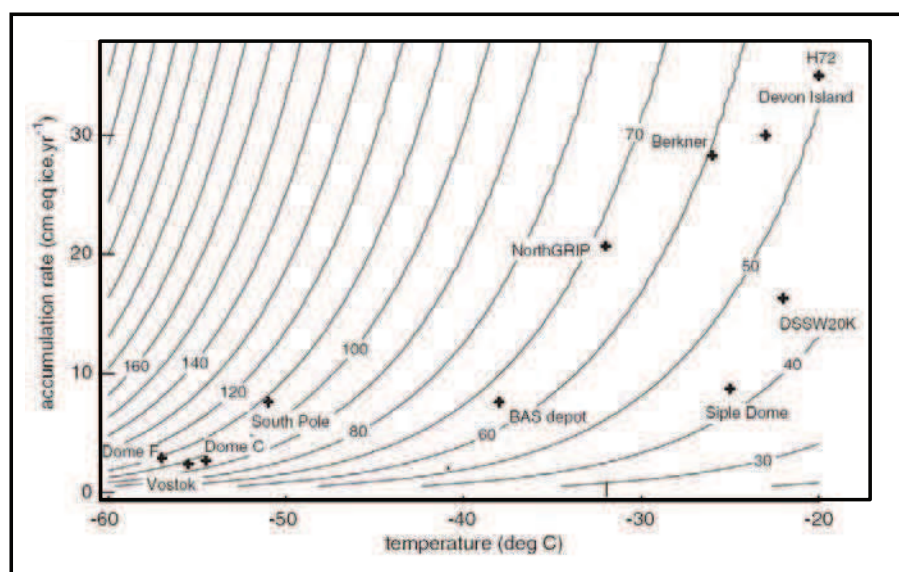
- la densité de surface est fixée à  $\sim 0.35 \text{ g.cm}^{-3}$ . Elle peut toutefois varier en fonction de la taille des grains, de la température et du vent en surface.
- ensuite, le réarrangement des grains vers la structure la plus compacte possible se fait par glissement sous l'effet du poids de la neige qui s'accumule. La densité augmente et ce réarrangement s'arrête pour une densité critique de  $0.55 \text{ g.cm}^{-3}$ .
- au delà, le réarrangement des grains par glissement devient impossible, les joints de grains se déforment alors plastiquement (il y a déplacement de matière). La densité de fermeture des pores est fixée à  $0.84 \text{ g.cm}^{-3}$  pour Vostok et Dome C mais peut varier dans le modèle entre  $0.815 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $0.845 \text{ g.cm}^{-3}$ . En effet, la densité de fermeture des pores est moins élevée pour les sites chauds que les sites froids. Ces derniers reçoivent moins de précipitations, le tassement de la neige se fait de façon plus lente et sur une plus longue période. Ceci induit une fermeture des pores à une plus grande profondeur et donc une densité de « close-off » plus importante.

Goujon et al. (2003) ont repris la mécanique de densification décrite dans le modèle d'Arnaud et al. (2000) et l'ont adaptée à des conditions non stationnaires de température et de taux d'accumulation. Pour cela, ils prennent en compte les phénomènes d'advection et de diffusion de la chaleur qui s'opèrent entre la surface et la base de la calotte. Ce modèle permet



ainsi de calculer le profil de température dans la colonne de névé et de regarder l'impact d'une variation de température en surface sur le processus de densification. Il permet de déduire les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  après implémentation des équations de fractionnements gravitationnel et thermique.

Ces deux modèles sont capables de reproduire le profil de densité et la COD moyens sur les différents sites de forages profonds antarctiques et groenlandais, c'est à dire une gamme de température variant entre  $-55^{\circ}\text{C}$  à  $-20^{\circ}\text{C}$  et une gamme d'accumulation de 2.4 à 150 cm éq. glace  $\text{an}^{-1}$  (Figure III.3 ; Arnaud et al., 2000 ; Goujon et al., 2003 ; Landais et al., 2006a). Leur incertitude sur la représentation de la LID actuelle est de l'ordre de 10% en Antarctique comme au Groenland. Cette incertitude est en partie due à la zone non-diffusive dont l'épaisseur peut varier et qui n'est pas prise en compte dans les modèles (Sowers et al., 1992 ; Kawamura et al., 2006 ; Landais et al., 2006a). En effet, la description structurale du névé qu'ils proposent est uniquement basée sur l'évolution de la densité, c'est pourquoi ils ne permettent pas non plus de différencier la zone convective de la zone diffusive. La mesure de la composition isotopique de l'air dans le névé apporte donc des informations précieuses pour décrire le névé polaire et en particulier, pour contraindre le transport des gaz dans le névé (Sowers et al., 1992 ; Chapitre I).



**Figure III.3.** COD evolutions versus accumulation rate and temperature calculated by the steady-state firnification model of Arnaud et al. (2000). Firn characteristics of current polar sites are displayed. From Landais et al. (2006a).

La reconstruction de l'évolution de la structure du névé dans le passé nécessite d'établir des scénarios de température et d'accumulation qui vont servir de forçages à ces modèles. Nous présentons et discutons ci-dessous les méthodes que nous avons suivies pour reconstruire les scénarios de température et d'accumulation utilisés pour forcer les modèles d'Arnaud et al. (2000) et de Goujon et al. (2003).

### 1.3. Le forçage des modèles de densification de névé

#### 1.3.1. Reconstitution des paléo-températures

Classiquement, les reconstitutions des variations de température le long du forage qui sont utilisées pour forcer les modèles de densification de névé ainsi que les modèles glaciologiques sont basés sur le thermomètre isotopique (Chapitre I : §2.3.1) :

$$T = T_0 + \alpha \Delta \delta D_{corr} \quad (E.III.4)$$

$\alpha$  représente la pente isotopique et classiquement, la valeur utilisée est de 6.04‰/°C en Antarctique (Lorius and Merlivat, 1977). Cependant à partir d'une compilation de données de température de surface et sur la teneur isotopique de la neige effectuée par Masson-Delmotte et al. (2008), il est possible d'affiner le calcul de cette pente isotopique de façon régionale. Ainsi, en estimant des pentes isotopes/température sur des échantillons de 200 sites localisés dans un périmètre inférieur à 400 km, ils observent des variabilités locales pouvant atteindre 20 %.

$\Delta \delta D_{corr}$  correspond à la variation entre le  $\delta D_{corr}$  au temps  $t$  et le  $\delta D_0$  actuel du site considéré. Le  $\Delta \delta D_{corr}$  est corrigé de la composition isotopique de l'océan ( $\delta^{18}O_{sw}$ ), qui a changé aux échelles de temps considérées en raison des variations du volume des glaces continentales.

En considérant que les fractionnements isotopiques au cours du cycle de l'eau atmosphérique se font à l'équilibre actuellement, nous pouvons écrire que dans l'océan :

$$\Delta \delta D = 8 \times \Delta \delta^{18}O \quad (E.III.5)$$

En supposant que cette hypothèse est valable pour le passé, nous déduisons la relation suivante pour calculer  $\Delta \delta D_{corr}$  :

$$\Delta \delta D_{corr} = \Delta \delta D - 8 \times \Delta^{18}O_{sw} \quad (E.III.6)$$

La composition isotopique de l'eau de mer ( $\delta^{18}O_{sw}$ ) est déduite des mesures isotopiques sur les foraminifères benthiques. Nous utilisons pour cette correction un signal de  $\delta^{18}O_{sw}$  calculé par Bintanja et al. (2005) d'après la courbe de  $\delta^{18}O_{sw}$  de référence LR04 (Lisiecki and Raymo, 2005) et qui correspond uniquement aux variations de volume des glaces. Pour palier aux biais associés à la différence entre les datations marine et glaciaire, Parrenin et al. (2007a) ont transféré la courbe LR04 sur la datation EDC3.

#### 1.3.2. Reconstitution des paléo-accumulations

L'identification et le comptage des couches annuelles est la manière la plus naturelle de reconstruire le taux d'accumulation au Groenland. Cette technique a permis de montrer que le taux d'accumulation à GISP2 a augmenté de 80% en 25 ans entre la fin du Younger Dryas et le Pré-Boréal (~11.6 ka) (Alley et al., 1993). Cuffey and Clow (1997) ont déterminé le taux d'accumulation de GISP2 en associant au comptage de couches annuelles un modèle glaciologique forcé par la reconstitution de la température dans le trou de forage tandis que Johnsen et al. (1995) ont relié le taux d'accumulation au profil des isotopes de l'eau pour le forage de NorthGRIP. Pour les périodes de temps considérées dans ce travail, les enregistrements antarctiques ne permettent pas d'utiliser l'épaisseur des couches annuelles pour obtenir une estimation de l'accumulation passée, c'est pourquoi la méthode que nous avons utilisée se base sur la relation thermodynamique entre taux d'accumulation et température de condensation (Lorius et al., 1985) mais en raison de différents biais qui seront

explicités par la suite, l'obtention d'une estimation des variations d'accumulation passées reste délicate et nous considérons une erreur associée de 30 %.

### **1.3.2.1. Reconstitution des variations d'accumulation à partir des profils isotopiques de la glace**

L'accumulation de la neige à la surface des calottes de glace résulte principalement du taux de précipitation, de la redistribution de la neige à la surface par le vent et du taux de sublimation (Richardson et al., 1997 ; Frezzotti et al., 2004 ; Magand et al., 2004). Le taux de précipitation est gouverné par la quantité de vapeur saturante et donc, par la température des masses d'air au sommet de la couche d'inversion (i.e. zone de formation des précipitations, Lorius et al., 1985). Avec l'hypothèse sous jacente qu'au premier ordre taux de précipitation et taux d'accumulation représentent la même grandeur, les modèles glaciologiques utilisés pour la datation des forages profonds (e.g. Parrenin et al., 2004 ; EPICA c. m., 2004) se sont basés au départ sur l'équation suivante qui décrit le lien entre le taux d'accumulation, la pression de vapeur saturante et la température au sommet de la couche d'inversion (Ritz, 1992) :

$$A = A_0 \frac{f(T_I)}{f(T_I^0)} [1 + \chi(T_I - T_I^0)] \quad (E.III.7)$$

Avec  $A$ , l'accumulation pour la température d'inversion  $T_I$  considéré et  $A_0$ , l'accumulation à la température de référence  $T_I^0$  ; avec  $f(T_I)$  égale à :

$$f(T_I) = \frac{d}{dT} \left( \frac{P_s(T)}{T} \right) \quad (E.III.8)$$

où  $P_s(T)$  est la pression de vapeur saturante en fonction de la température ;

et avec  $\chi$ , une constante qui tient compte des mécanismes d'accumulation non gouvernés par la pression de vapeur saturante dans la couche d'inversion.

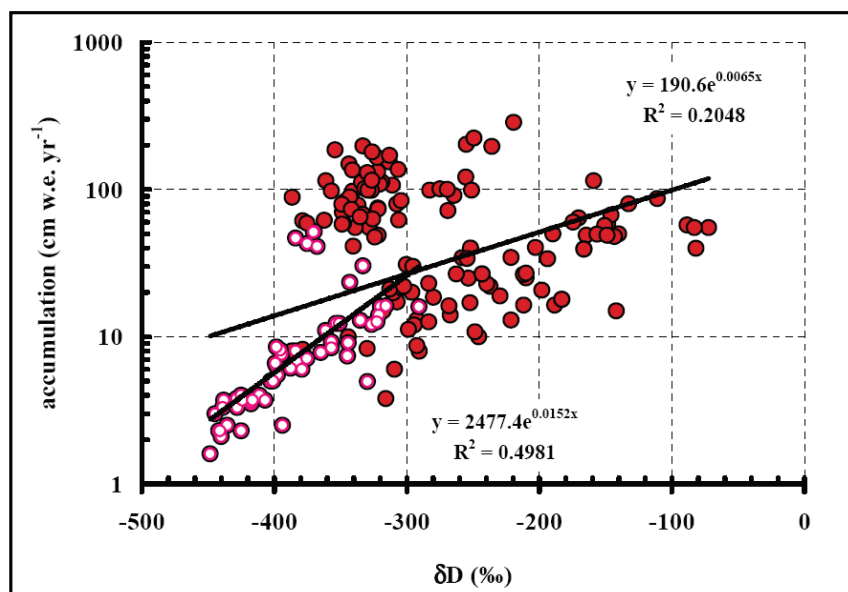
D'autres auteurs (e.g. Watanabe et al., 2003 ; Salamin et al., 1998 ; Parrenin et al., 2007a) utilisent une paramétrisation simplifiée qui relie directement les variations du taux d'accumulation à la teneur isotopique de la glace :

$$A = A_0 \exp(\beta \Delta \delta D_{smo}) \quad (E.III.9)$$

Où  $\Delta \delta D_{smo}$  est une moyenne sur 50 ans de  $\Delta \delta D_{corr}$  pour enlever le bruit haute fréquence (qui ne serait pas relié aux variations d'accumulation ; Parrenin et al., 2007a).  $A_0$  correspond au taux d'accumulation pour le présent sur le site de forage. Le paramètre  $\beta$  est un paramètre ajustable qui influence l'amplitude des changements d'accumulation entre période glaciaire et interglaciaire. Nous avons suivi cette seconde approche dans la suite de notre travail.

Parrenin et al. (2004) estiment qu'entre ces deux méthodes, les résultats obtenus sont similaires à 1% près mais sont très sensibles à l'ajustement du paramètre  $\beta$  (la méthode de reconstitution associée à la pression de vapeur saturante est plus sensible aux incertitudes associées au scénario de température). Toutefois, il est réducteur de relier les variations d'accumulation à la température de condensation des masses d'air et taux de précipitation. Des mécanismes post-dépôt (érosion, transport, sublimation) sont susceptibles de décorrélérer teneurs isotopiques et taux d'accumulation. Ces mécanismes sont associés aux variations de la

topographie de surface (pentes, ondulations de surface) et à l'action du vent (vents saisonniers, catabatiques) qui redistribuent les précipitations en surface (Frezzotti et al., 2004 ; Frezzotti et al., 2005) ou encore à des régimes de circulation atmosphérique plus influents comme observés en région côtière (van Ommen et al., 2004). La compilation de données d'accumulation de surface en Antarctique montre qu'actuellement, la variabilité spatiale du coefficient  $\beta$  est forte et qu'une loi exponentielle ne peut être ajustée qu'en sélectionnant les sites d'altitude supérieure à 2754 m (Figure III.4 ; Masson-Delmotte et al., 2008) . La détermination précise pour le présent se trouve limitée par la qualité inégale des mesures d'accumulation (Magand et al., 2007).



**Figure III.4.** Relationship between  $\delta D$  (‰) and accumulation (cm water equivalent per year). White circles represent data points restricted to elevations above 2754 m. From Masson-Delmotte et al. (2008).

Pour le présent, le meilleur ajustement exponentiel entre le  $\delta D$  et le taux d'accumulation obtenu pour les hautes altitudes ( $R^2$  égal à 0.5) présente un coefficient  $\beta$  égal à 0.0152. Ce coefficient est très proche de celui issu du modèle inverse de datation et utilisé pour estimer les variations passées du taux d'accumulation à Dome C ( $\beta$  égal à 0.0157 ; Parrenin et al., 2007a). Ce résultat suggère que les processus atmosphériques qui contrôlent la relation entre  $\delta D$  et l'accumulation seraient les mêmes pour le passé et aujourd'hui au site de Dome C. Cependant plusieurs études mettent en évidence que les variations du taux d'accumulation entre période glaciaire et interglaciaire ne sont peut être pas reliées de manière si simple aux isotopes de l'eau :

- le rapport des accumulations reconstruites pour les forages de Vostok et de EDC avec cette relation isotopes-accumulation est constant sur le dernier cycle glaciaire-interglaciaire. Pourtant, la corrélation des enregistrements de sulfates de Vostok et EDC met en évidence que le rapport de leurs accumulations varie de 1.12 au LGM à 1.44 pendant l'Holocène (Udisti et al., 2004). Ils proposent qu'un changement de circulation atmosphérique entre ces deux périodes climatiques affecte la relation isotopes-température à Vostok, à Dome C, ou les deux. Des résultats récents montrent qu'en effet, la différence de température entre l'actuel et

le LGM est sous estimée d'environ 20% avec la relation classique utilisée (Ekaykin and Lipenkov, 2009).

- dans le modèle glaciologique de Parrenin et al. (2007a), l'accumulation passée de EDC est reliée au profil isotopique via une valeur de  $\beta$  égale à 0.0157. Pourtant, la datation « gaz » officielle de EDC est déduite en forçant le modèle de densification de névé par un scénario d'accumulation contraint avec une valeur de  $\beta$  égale à 0.0094 (Louergue et al., 2007). Cela permet aux auteurs d'augmenter artificiellement le taux d'accumulation de 30% en période glaciaire afin d'améliorer la cohérence entre les datations gaz des deux carottes EPICA.

*Quelle est la signification exacte du paramètre  $\beta$  ? Les variations de saisonnalité des précipitations (rôle sur l'intermittence des précipitations) influencent-elles ce paramètre entre période glaciaire et interglaciaire ?* Les résultats présentés montrent que l'utilisation du paramètre  $\beta$  est une source d'incertitude majeure pour l'accumulation modélisée et un paramètre critique dans le cadre des datations des forages profonds puisqu'il conditionne à la fois les chronologies gaz et glace modélisées.

#### 1.3.2.2. Des méthodes alternatives ?

- **Marqueurs stratigraphiques volcaniques**

Les pics de sulfates volcaniques permettent d'obtenir des estimations de l'accumulation indépendamment des profils isotopiques mesurés sur la glace (Udisti et al., 2004 ; Severi et al., 2007). Severi et al. (2007) montrent qu'il existe sur les 50 000 dernières années, une bonne correspondance entre l'estimation du taux d'accumulation via les isotopes de l'eau et celle déduite de la synchronisation entre les enregistrements de EDML et EDC via les profils de sulfates. En particulier l'amplitude glaciaire-interglaciaire est semblable et les profils sont en accord à 20% près. Cependant, à une échelle plus fine, des différences sont visibles et par exemple entre 24 et 26 ka, la différence entre les deux estimations atteint un facteur 1.4.

- **Composés chimiques à flux constant**

Théoriquement, le taux d'accumulation peut être reconstruit indépendamment des isotopes de l'eau à partir du profil d'une espèce chimique présentant un flux constant au cours du temps. Ainsi Wolff et al. (2006) suggèrent que le sulfate non marin ( $\text{nss SO}_4^{2-}$ ) issu de la production de sulfures de diméthyle (DMS) par des bactéries marines, présente un flux constant à EDC sur l'ensemble de l'enregistrement avec une marge d'incertitude de l'ordre de 20%. Louergue (2008) a ainsi utilisé ce marqueur sur EDC pour reconstituer un profil d'accumulation et obtient un résultat ne présentant pas de différence significative avec le profil d'accumulation déduit des isotopes de l'eau. L'étude de Wolff et al. (2006) n'a cependant pas été confirmée pour d'autres sites antarctiques. En période interglaciaire, les mesures de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et de chlore ( $\text{Cl}^-$ ) apportent potentiellement des contraintes sur le taux d'accumulation (Wolff et al., 2010).

- **Les isotopes cosmogéniques**

Les variations de concentration (C) en isotopes cosmogéniques ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ) mesurés dans la glace dépendent d'une part de leur production au sommet de la haute atmosphère (fonction de l'intensité du rayonnement cosmique) et du taux de précipitations locales. Ainsi les isotopes cosmogéniques sont reliés au taux d'accumulation par la relation suivante :



$$A(z) \propto \frac{F(z)}{C(z)} \quad (E.III.10)$$

Wagner et al., 2001 ont utilisé cette relation et proposé une méthode alternative à celles basées sur l'épaisseur des couches annuelles, le modèle d'écoulement de la glace et les isotopes de l'eau (Johnsen et al., 1995 ; Cuffey and Clow, 1997) pour estimer les variations du taux d'accumulation à Summit au cours des 75 000 dernières années. Raisbeck et al. (1992) ont montré d'après des mesures effectuées sur la glace de Vostok que le flux de  $^{10}\text{Be}$  semble constant au cours des 35 000 dernières années. Ce résultat offre potentiellement la possibilité d'obtenir des contraintes sur les variations d'accumulation en particulier pour des périodes comme la déglaciation pendant laquelle, l'accumulation varie de manière importante (e.g. d'un facteur 2 environ pour les sites centraux antarctiques). Cependant, la majorité des études effectuées sur les mesures de  $^{10}\text{Be}$  dans la glace utilise l'accumulation déduite des profils isotopiques pour contraindre les flux de  $^{10}\text{Be}$  au sommet de l'atmosphère plutôt que l'inverse (e.g. Raisbeck et al., 1992 ; Finkel and Nishiizumi, 1997). En effet, l'utilisation du  $^{10}\text{Be}$  comme traceur de l'accumulation passée reste limitée par la compréhension des variations de ce paramètre mesurées dans la glace et la validité des reconstitutions des flux de  $^{10}\text{Be}$  dans l'atmosphère.

Au vu de ces différentes approches pour obtenir des contraintes sur les variations passées du taux d'accumulation, nous considérons une incertitude de 30% sur les estimations que nous effectuerons via l'équation (E.III.8) dans la suite de ce chapitre.

## **2. Profils de $\delta^{15}\text{N}$ dans les carottes antarctiques et évolution de la structure des névés au cours d'une déglaciation**

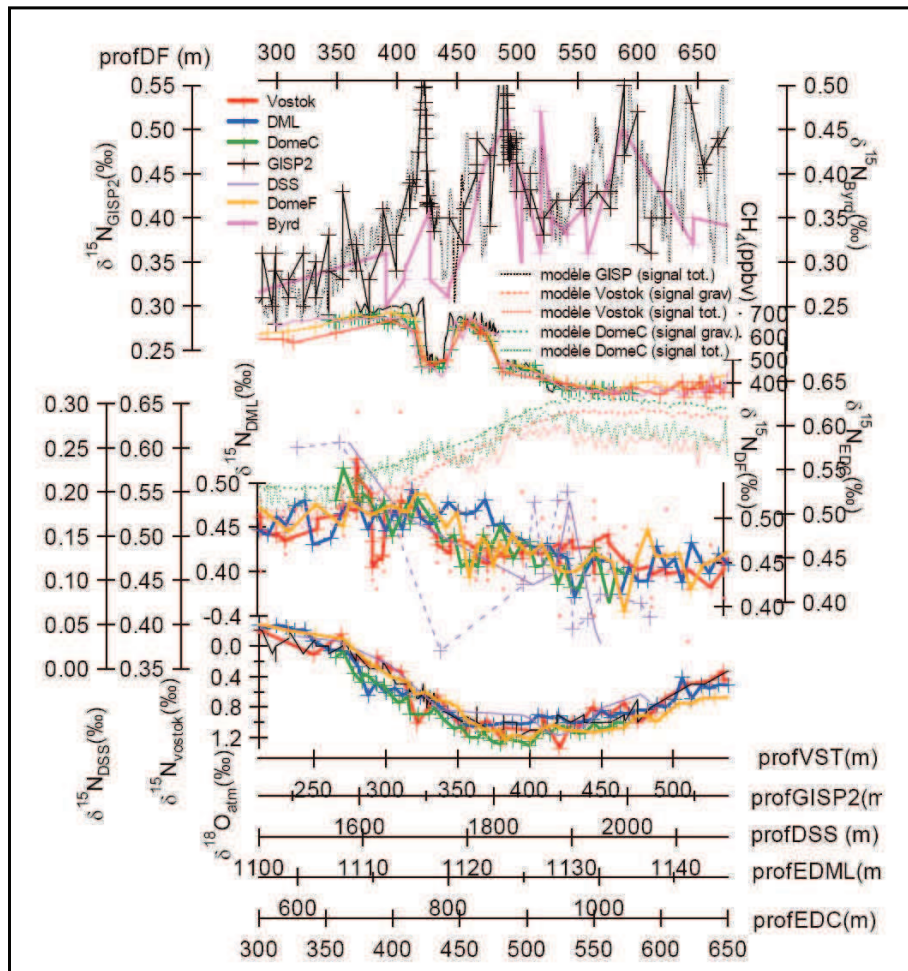
### **2.1. Etat de l'art**

#### **2.1.1. Evolution du $\delta^{15}\text{N}$ lors d'une déglaciation**

Pour des périodes climatiquement stables (i.e. des variations de l'ordre de  $1^\circ\text{C}$  se produisant en plus de 100 ans), le  $\delta^{15}\text{N}$  est le résultat d'un fractionnement purement gravitationnel. Avec l'hypothèse sous jacente que les épaisseurs des zones non-diffusives et convectives sont nulles, une évolution parallèle entre l'épaisseur de la zone diffusive et de la COD est attendue au cours d'une transition climatique telle que la dernière déglaciation : si les modèles prédisent une COD plus profonde en période glaciaire qu'en période interglaciaire, le  $\delta^{15}\text{N}$  associé doit être par conséquent plus grand également.

Au Groenland, le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  sur la déglaciation montre effectivement une diminution qui est en accord avec une COD qui diminue (Schwander et al., 1997, Severinghaus et al., 1998 ; Figure III.5). En particulier les valeurs de COD modélisées permettent de reproduire les données de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurées (Schwander et al., 1997 ; Goujon et al., 2003). L'hypothèse de zones convective et non diffusive d'épaisseur inchangée en glaciaire par rapport à la période actuelle est donc correcte. Ainsi, l'évolution passée de la structure des névés groenlandais et du signal de  $\delta^{15}\text{N}$  semble bien comprise au Groenland.

Les mesures pionnières de  $\delta^{15}\text{N}$  à Byrd sur la dernière déglaciation (Sowers et al. 1992), malgré une dispersion importante des résultats, suggèrent une tendance générale qui suit ce qui est attendu, c'est à dire, une diminution du  $\delta^{15}\text{N}$  entre la période glaciaire et la période interglaciaire en lien probablement avec la diminution de COD. Ces résultats ont été uniquement exploités pour contraindre les variations de COD et au vu de l'amélioration des techniques expérimentales ces dernières années, mériteraient de nouvelles mesures pour confirmer cette tendance.

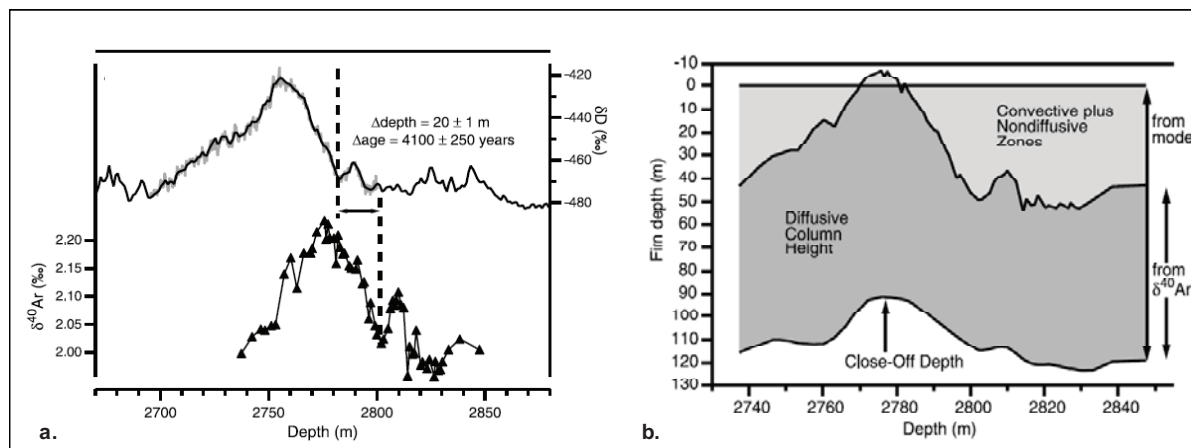


**Figure III.5. GISP2 and Antarctic  $\delta^{15}\text{N}$  over the last deglaciation. Ice core synchronisation was made through  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\text{CH}_4$  records. From top to bottom:**  
 - GISP2  $\delta^{15}\text{N}$  (Severinghaus et al., 1998) and  $\delta^{15}\text{N}$  estimated by the Goujon et al. model (2003). Byrd  $\delta^{15}\text{N}$  is superimposed (Sowers et al., 1992),  
 - correlated methane records, GISP2 (Blunier and Brook, 1999), Dome C (Monnin et al., 2001) and Dome F (Kawamura, 2000),  
 -  $\delta^{15}\text{N}$  records from EDC (Dreyfus et al., 2010), Dome F (Kawamura, 2000), Vostok (Sowers et al., 1992), EDML (Landais et al., 2006). Law Dome-DSS (Morgan et al., 2002).  
 - correlated  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records from Dôme F, EDML, GISP2, DSS and Vostok.  
 Figure from Landais (2004).

Au contraire, l'étude de Caillon et al. (2001b) sur la Terminaison III à Vostok révèle des valeurs de  $\delta^{40}\text{Ar}$  (analogue au  $\delta^{15}\text{N}$ ) plus faibles pendant le glaciaire que pendant l'interglaciaire (Figure III.6). Le taux d'accumulation en surface constitue une des différences importantes entre les deux sites puisque Byrd est caractérisé par une accumulation égale à



11.2 cm eq. glace an<sup>-1</sup> tandis que l'accumulation annuelle à Vostok est de 2.4 cm eq. glace an<sup>-1</sup>. Caillon et al. (2001b) proposent que le désaccord entre modèle et données provient du fait que le  $\delta^{40}\text{Ar}$  donne une estimation de la DHC, tandis que la modélisation estime l'épaisseur totale du névé, la COD, et donc inclut potentiellement le développement d'une large zone dans le névé (somme des épaisseurs des zones convective et non-diffusive) dans laquelle aucun fractionnement isotopique ne se produit (Figure III.6).



**Figure III.6.** *a. Vostok records covering Termination III with respect to depth. The  $\delta D_{ice}$  (black curve Petit et al., 1999; grey curve Caillon et al., 2001a).  $\delta^{40}\text{Ar}$  of gas trapped in air bubbles (triangles). b. Plots versus depth in Vostok core: (i) the variation of the firn depth obtained using the firn densification model (Arnaud et al., 2000); (ii) the evolution of the Diffusive Column Height deduced from the  $\delta^{40}\text{Ar}$  data and using the barometric equation (Sowers et al., 1992). Total firn depth and DCH includes the convective plus non-diffusive zones. The negative firn depth around 2778 m is unphysical and can only be explained by an error in the total firn depth estimate. From Caillon et al. (2001b).*

Les résultats surprenants obtenus à Vostok ont motivé par la suite plusieurs études sur l'évolution lors d'une déglaciation des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  afin de comprendre la signification de ce paramètre en Antarctique. Ainsi les études sur les sites centraux du plateau Est Antarctique (Dome C, Dreyfus et al., 2010 ; Dome F, Kawamura, 2000) ont confirmé la tendance observée à Vostok (Figure III.5). L'étude approfondie de Dreyfus et al. (2010) sur plusieurs transitions climatiques à Dome C révèle également une corrélation élevée entre le  $\delta^{15}\text{N}$  et le  $\delta D$  (soit  $R^2$ , le coefficient de corrélation égal à 0.88), confirmant le résultat de Caillon et al. (2001b). Ils proposent un mécanisme pour expliquer ce lien étroit mettant en jeu les variations de taux d'accumulation, la perméabilité du névé et la présence d'une zone convective ayant pu atteindre ~40 m d'épaisseur en glaciaire. Ils suggèrent ainsi de manière plus affirmative la possibilité d'utiliser le  $\delta^{15}\text{N}$  comme proxy climatique dans la phase gaz. Les mesures  $\delta^{15}\text{N}$  sur les carottes de Law Dome et EDML dont les caractéristiques de surface sont intermédiaires entre celles du Groenland et celles du plateau central montrent également des valeurs plus faibles en période glaciaire qu'en période interglaciaire mais la corrélation est moins claire que celle observée à Dome C (Landais et al., 2006). En particulier, alors que le signal  $\delta^{15}\text{N}$  de EDML augmente en début de déglaciation de façon synchrone à celle du  $\delta D$ , cette augmentation stoppe au moment où le réchauffement antarctique est interrompu par l'« Antarctic Cold Reversal » (ACR) Le signal de  $\delta^{15}\text{N}$  se stabilise alors malgré le

redémarrage de l'augmentation de  $\delta D$  observé lors de la deuxième phase de déglaciation. Le couplage linéaire entre le signal de  $\delta^{15}N$  et de  $\delta D$  n'est plus en place.

Ci dessous, nous reprenons les quatre hypothèses qui ont été proposées pour expliquer le désaccord observé dans les profils de  $\delta^{15}N$  modélisés et mesurés (Landais et al., 2006a) :

**Hypothèse 1.** Des gradients de températures plus importants en période glaciaire qu'en période interglaciaire entraînent dans le névé un fractionnement isotopique additionnel au fractionnement isotopique d'origine gravitationnelle. Ils pourraient être liés au fait qu'un taux d'accumulation réduit change l'équilibre entre l'advection thermique par le transport de masse et le flux de chaleur géothermique. Pour observer un  $\delta^{15}N$  plus petit qu'estimé via le modèle, cela signifie que la base du névé doit être plus chaude que la surface. Goujon et al. (2003) suggèrent que l'augmentation de l'épaisseur du névé augmente l'isolation du flux de chaleur géothermique. Cela entraîne une base du névé d'environ 3°C plus chaude que la surface du névé. Il faudrait invoquer une base du névé plus chaude de 12°C par rapport à la surface pour expliquer la différence de fractionnement isotopique entre le  $\delta^{15}N$  mesuré et le  $\delta^{15}N$  déduit du modèle sur le site de Dome C, ce qui est irréaliste. De plus, les mesures de  $\delta^{40}Ar$  effectuées en complément du profil de  $\delta^{15}N$ , permettent à Dreyfus et al. (2010) de montrer qu'aucun fractionnement thermique significatif ne se produit et que même l'existence d'un fort gradient de température entre la base et la surface du névé ne peut expliquer le désaccord entre le  $\delta^{15}N$  mesuré et les estimations de LID déduites du modèle de névé.

**Hypothèse 2.** Il n'est pas approprié d'utiliser les modèles de densification pour prédire la COD, le  $\Delta depth$  et donc le  $\Delta age$  hors du champ de température et d'accumulation pour lequel ils sont validés. Or les sites centraux antarctiques de Vostok, Dome C et Dome F correspondent actuellement aux conditions limites (températures très basses, de l'ordre de -55°C et taux d'accumulation faibles, inférieurs à 3 cm eq. glace.an<sup>-1</sup>). Pour des conditions extrêmes telles que celles qui prévalaient en glaciaire, les processus de densification étaient peut-être différents ainsi que les liens entre température, COD et accumulation.

**Hypothèse 3.** Caillon et al. (2001b) ont été les premiers à suggérer que les modèles estiment correctement la COD mais que la proportion relative occupée par la zone diffusive est réduite en période glaciaire en raison de la présence d'une zone convective et/ou d'une zone non-diffusive épaisses (Figure III.6). Dans ce cas de figure, le  $\delta^{15}N$  n'est plus relié de manière linéaire à la COD. Selon les estimations de Caillon et al. (2001b), pour mettre en accord le  $\delta^{15}N$  modélisé et les mesures, la somme des épaisseurs des zones convective et non diffusive doit atteindre 40 m à Vostok pendant la période glaciaire et diminue ensuite progressivement pendant la déglaciation (Terminaison III) jusqu'à être inexistante pendant la période interglaciaire. Des mesures récentes basées sur la différence de comportement des gaz lourds tels que le krypton par rapport aux gaz légers tels que l'azote, en présence d'un régime turbulent associé au développement d'une zone convective, ont récemment suggéré que cette dernière aurait pu atteindre une épaisseur de 30 m à Vostok au MIS 6, ce qui expliquerait en partie le désaccord modèle-mesures observé pour le profil de  $\delta^{15}N$  (Severinghaus et al., 2006). Nous reviendrons en détails sur cette hypothèse dans la *Partie 3* de ce chapitre.

**Hypothèse 4.** Les estimations de température et du taux d'accumulation ne sont pas correctes et donc ne forcent pas les modèles de névé de manière convenable. Pour synchroniser les datations gaz des carottes EPICA, Loulergue et al. (2007) doivent forcer le modèle de Goujon et al. (2003) avec un taux d'accumulation glaciaire à EDC 30% plus grand que le taux d'accumulation considéré dans le modèle glaciologique. Landais et al. (2006a) suggèrent qu'une réévaluation du taux d'accumulation à Law Dome permet de réconcilier le signal de  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré et celui déduit des sorties du modèle de Arnaud et al. (2000). Par contre, s'ils trouvent également un meilleur accord en augmentant de 30 % l'accumulation au début de l'Holocène à EDML, il n'est pas possible d'inverser la tendance sur la déglaciation sans invoquer une zone convective d'épaisseur significative en glaciaire.

La suite de ce chapitre s'articule autour des trois dernières hypothèses. Nous testerons en particulier l'hypothèse 3 via la mesure des isotopes des gaz rares piégés dans la glace des forages EPICA. Nous discuterons enfin l'hypothèse 4 à la lumière de nouveaux résultats obtenus sur des sites antarctiques côtiers.

#### 2.1.2. Contraintes empiriques sur le $\Delta\text{depth}$ et le $\Delta\text{age}$

*Les modèles de densification de névé sont-ils capables de représenter correctement le  $\Delta\text{age}$ , la  $\Delta\text{depth}$  et la LID pour les conditions climatiques passées (hypothèse 2) ?* Différentes approches empiriques permettent d'avoir accès de manière indépendante à ces paramètres pour tenter de répondre à la question posée.

Goujon et al. (2003) ont utilisé les données de  $\delta^{15}\text{N}$  au Groenland pour tester la validité de leur modèle de névé. Ainsi, ils montrent que lorsqu'il est forcé par les variations de température dérivées du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , le modèle est capable de représenter correctement les augmentations abruptes du signal de  $\delta^{15}\text{N}$  au démarrage des événements de DO. Une incertitude de l'ordre de 10% (moins de 100 ans) sur l'estimation du  $\Delta\text{age}$  résulte de ces tests de sensibilité. Dans le cas de la transition 5d-5c enregistrée à Vostok, Caillon et al. (2001a) montrent des anomalies isotopiques  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{40}\text{Ar}$  en accord avec l'augmentation de la COD prédite par les modèles dans le cas d'un réchauffement. Ils en déduisent une estimation empirique du  $\Delta\text{age}$  en accord à 10% avec le  $\Delta\text{age}$  issu du modèle P-B (Barnola et al., 1991).

Cependant, la détermination du changement de pente dans les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  de Vostok à la transition 5d-5c n'est pas évidente en raison de la variabilité du profil. De plus, les auteurs obtiennent des résultats contradictoires sur la Terminaison III de Vostok (Caillon et al., 2001b). Les études de Blunier et al. (2004) et Bender et al. (2006) s'attachent également à confronter un  $\Delta\text{age}$  déterminé de manière empirique à l'évolution  $\Delta\text{age}$  déduit du profil de  $\delta^{15}\text{N}$  converti en profondeur de névé. Pour déterminer empiriquement l'évolution du  $\Delta\text{age}$ , ils combinent les enregistrements de méthane et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  de deux sites de forages qui présentent des conditions de surface très différentes i.e. Vostok et Byrd : (i) les deux enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  sont tout d'abord synchronisés, (ii) l'évolution du  $\Delta\text{age}$  de Byrd est ensuite calculé et permet de déduire une datation gaz pour l'enregistrement de méthane, (iii) l'enregistrement de méthane de Vostok est finalement transféré sur l'enregistrement de méthane de Byrd. Le calcul de la LID se fait ensuite à partir de l'équation (E.III.3) et nécessite de connaître l'évolution de la fonction d'amincissement (Blunier et al., 2004). Bender et al. (2006) montrent ainsi que l'approche via le  $\delta^{15}\text{N}$  sous estime les  $\Delta\text{age}$  par

rapport aux  $\Delta$ age empiriques déterminés malgré la prise en compte d'une zone convective de 12 m (Sowers et al., 1992). Il est donc toujours problématique de relier la LID (et  $\Delta$ age associé) issue de la modélisation et les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurées puisque les modèles ne sont pas capables de faire la distinction entre la DCH et la LID. Or la relation LID- $\delta^{15}\text{N}$  n'est pas simple pour les sites climatiques extrêmes en raison de l'existence de la zone convective. En effet, ses variations d'épaisseur dans le passé ont pu être importantes (hypothèse 3).

Par contre, les travaux de Blunier et al. (2004) et Bender et al. (2006) montrent que les modèles de névé (Schwander et al., 1997 ; Goujon et al., 2003) sont capables de reproduire ce  $\Delta$ age empirique à 20% près en faisant varier les paramètres de forçage du névé dans leur marge d'incertitude (hypothèse 4). Cependant, si les modèles de névé semblent être capables de représenter correctement l'évolution du  $\Delta$ age à Vostok, l'étude récente de Louergue et al. (2007) conclut différemment dans le cas de Dome C. En effet, en comparant des marqueurs stratigraphiques dans la phase gaz et dans la phase glace dans les carottes EPICA et dans la carotte bien datée de NorthGRIP, ils trouvent que le modèle de Goujon et al. (2003) surestime le  $\Delta$ age glaciaire de EDC de l'ordre de 850 ans.

L'utilisation du  $\delta^{15}\text{N}$  ne permet pas de reconstruire les variations modélisées de la LID. Par contre, Dreyfus et al. (2010) ont mis en évidence une forte corrélation entre le  $\delta\text{D}$  et le  $\delta^{15}\text{N}$  lors des terminaisons climatiques à Dome C (cf. Chapitre I., Figure I.4). Il devient alors possible d'utiliser le signal de  $\delta^{15}\text{N}$  comme un marqueur de la température dans la phase gaz. En association avec le profil isotopique mesuré dans la glace, Dreyfus (2008) l'utilise pour contraindre empiriquement le  $\Delta$ depth. Ses résultats sont en accord avec les  $\Delta$ depth déduits des datations glace et gaz de EDC dans leur marge d'incertitude (Parrenin et al., 2007a ; Louergue et al., 2007). Cependant, cette corrélation positive entre  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  ne semble pas être confirmée pour les sites de forages côtiers (Landais et al., 2006a). Dreyfus et al. (2010) expliquent ce lien par l'évolution dynamique de la zone convective entre période glaciaire et interglaciaire en association avec les modifications des paramètres de surface (hypothèse 3). Il est donc nécessaire de confirmer le développement d'importantes zones convectives en période glaciaire pour pouvoir utiliser avec plus de confiance le  $\delta^{15}\text{N}$  comme proxy de la température dans la phase gaz.

## **2.2. L'hypothèse d'une zone convective épaisse en glaciaire dans les sites d'Antarctique de l'Est**

### **2.2.1. Zone convective dans les névés polaires des sites de forage actuels**

La Figure III.7 présente les profils isotopiques mesurés sur l'air prélevé dans les névés à Dome C (Landais et al., 2006a) et à Kohnen Station (Dreyfus, 2008). Les COD correspondent aux profondeurs où il n'est plus possible de pomper l'air dans le névé et ces dernières se situent à 100 m et 93 m (à 1 m près) respectivement. L'approche communément utilisée pour estimer l'épaisseur de la zone convective (Bender et al., 1994a, 2006 ; Landais et al., 2006a ; Kawamura et al., 2006) se base sur l'utilisation de l'équation isobarique (Sowers et al., 1992). Au-delà de 30 m de profondeur, les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  présentent une évolution linéaire de pente  $\Phi$  correspondant à celle donnée par l'équation isobarique :

$$\Phi = \left( \frac{d\delta^{15}N}{dz} \right) = \frac{g}{RT} \quad (E.III.11)$$

Nous rappelons que cette droite décrit l'enrichissement gravitationnel du  $\delta^{15}N$  en fonction de l'épaisseur de la zone diffusive et de la température moyenne du névé. L'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées correspond à un enrichissement isotopique nul et en l'absence d'une zone convective, son ordonnée à l'origine est en surface (Figure III.7). La droite de régression linéaire qui passe par les données isotopiques entre 30 et 90 m à Dome C dont la pente est égale à 5% près à la pente  $\Phi$ . Cette droite suggère l'absence d'une zone convective significative à Dome C puisque l'ordonnée à l'origine est égale à  $3 \pm 3$  m (Landais et al., 2006). De plus, pour permettre une estimation correcte du profil de  $\delta^{15}N$  par leur modèle de diffusion de la chaleur et des gaz dans le névé, Schwander et al. (1997) doivent fixer une zone convective de 2 m. En procédant de la même manière que Landais et al. (2006), les mesures isotopiques sur l'air du névé de EDML suggèrent l'existence actuelle d'une zone convective de l'ordre de  $3.6 \pm 1$  m (Dreyfus, 2008).

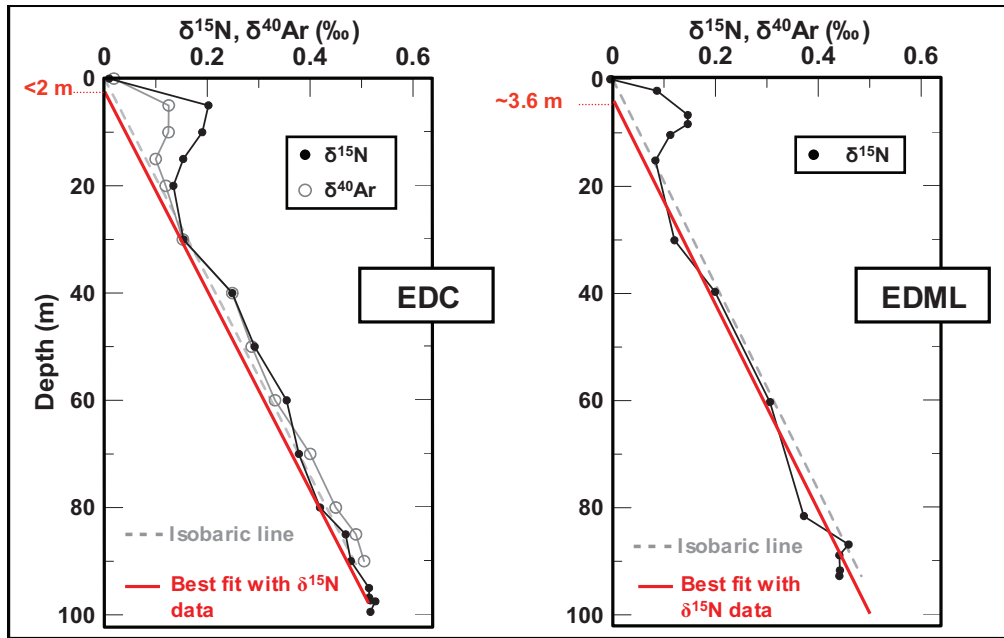


Figure III.7. Isotopic measurements performed firn air from Dome C (Landais et al., 2006) and Kohnen Station (Dreyfus, 2008).

Les incertitudes associées proviennent de la dispersion des données et de l'erreur de mesure. Cette estimation via cette méthode sera d'autant plus précise que le nombre d'échantillons prélevés dans la zone du névé où le fractionnement est purement gravitationnel sera grand. De plus, cette méthode néglige l'impact du fractionnement isotopique d'origine thermique sur les valeurs isotopiques. Kawamura et al. (2006) ont utilisé une méthode plus sophistiquée basée sur un modèle de diffusion des gaz tenant compte à la fois du fractionnement d'origine gravitationnelle, thermique mais aussi de la diffusion turbulente qui se produit en milieu convectif, et des variations d'accumulation. Ils montrent que les estimations d'épaisseur de la zone convective à Dome F, NorthGRIP, YM85 et HM72 sont équivalentes à celles déduites de manière empirique dans leur marge d'incertitude.



L'utilisation de la droite de pente isobarique donne donc une estimation satisfaisante de l'épaisseur de la zone convective.

Au vu des résultats compilés par Bender et al. (2006) et Landais et al. (2006a) et présentés dans la Table III.1, nous observons qu'actuellement, les sites antarctiques étudiés présentent des zones convectives d'épaisseur faible : elle est nulle sur le site de South Pole (Battle et al., 1996) et généralement inférieure à 5 m, sauf pour les sites de Vostok (Bender et al., 1994a) et Dome F (Kawamura et al., 2006) qui présentent des zones convectives de 13 m et 8.6 ( $\pm 2.6$ ) m respectivement.

#### *Quels processus en surface permettent le développement de ces zones convectives épaisses ?*

Le relief en surface influence la convection dans la couche de surface (Colbeck et al., 1989). Or, une accumulation très faible voir nulle peut entraîner la formation de mégadunes avec une structure de neige à grains très larges et le développement de fractures profondes sur plusieurs mètres (ou « macrocracks » ; Courville et al., 2007 ; Severinghaus et al., 2010). Les variations locales de pression induisent ainsi un pompage de l'air de la partie supérieure du névé et de la convection. Ce phénomène est probablement favorisé par la structure et l'agencement des cristaux de neige et la présence des « macrocracks » qui augmente la perméabilité du névé (Dreyfus et al., 2010 ; M. Albert, comm. pers.). Il neige actuellement très peu (moins de 3 cm. eq. glace  $\text{yr}^{-1}$ ) à Vostok et Dome F et cela explique l'existence de zones convectives d'épaisseur significative. Les sites de mégadunes peuvent donc potentiellement représenter un analogue actuel des conditions en surface et sur les premiers mètres du névé qui régnaient sur ces sites en période glaciaire. Cependant, le site de YM85 ( $77.6^{\circ}\text{S}$ ,  $40.6^{\circ}\text{E}$ ) présente une zone convective de 14 ( $\pm 1.8$ ) m de profondeur alors que son taux d'accumulation est comparable à celui des sites groenlandais (Table III.1). Par contre, aucune zone convective ne semble se développer actuellement sur le site de Dome C. Ces résultats suggèrent que la relation entre épaisseur de zone convective et taux d'accumulation n'est pas linéaire. Elle est certainement influencée par d'autres processus de surface tels que la vitesse du vent et la topographie de surface qui influencent la structure de la neige et la perméabilité du névé. En particulier, l'action du vent induit des ondes de pression et donc de la convection (Colbeck et al., 1989) or le site YM85 et la région environnante est affectée par des vents catabatiques violents ( $\sim 12 \text{ m.s}^{-1}$ ). Kawamura et al. (2006) suggèrent que ces derniers puissent entraîner un remaniement en surface et plus en profondeur, permettant un mélange permanent de l'air en surface avec l'air des premiers mètres du névé.

Site	Location	Acc. rate (cm ice eq yr <sup>-1</sup> )	Mean surface temperature (°C)	Convective zone depth (m)
Law Dome DEOB <sup>1</sup>	66°44'S 112°50'E	152.2	-19	<10
YM85 <sup>2</sup>	71.6°S 40.6°E	15.5	-34	14
H72 <sup>2</sup>	69°12'S 41°07'E	36.0	-20	2
Devon Island <sup>3</sup>	75°N 82°W	30.0	-23	<15
Berkner Island <sup>4</sup>	79°34'S 45°42'W	28.3	-26	<2
NorthGRIP <sup>2</sup>	75°10'N 42°32'W	20.7	-32	2
Law Dome DSSW20K <sup>5</sup>	66°44'S 112°50'E	16.3	-22	<15
Siple Dome <sup>6</sup>	81°40'S 148°46'W	8.7	-25	<1.5
BAS depot <sup>7</sup>	77°21'S 10°30'W	7.6	-39	<5
South Pole <sup>8</sup>	90°S	8	-49	0
EDML <sup>9</sup>	75°S, 0°E	6.4	-47	<2
Dome F <sup>2</sup>	77°06'S 123°21'E	2.3	-57	9
Vostok <sup>10</sup>	78°27'S 10°51'W	2.4	-56	13
Dome C <sup>4</sup>	75°06'S 123°121'E	2.8	-55	3±3
Megadunes	80.78°S 124.49°E	<0.4 <sup>12</sup>	-49 <sup>12</sup>	24 <sup>11</sup>

**Table III.1.** Directly observed depths of modern convective zones (firn air studies) and surface characteristics. The use of “<” signs for the convective zone indicates that no measurements were performed below that depth. <sup>1</sup>Trudinger et al., 1997 ; <sup>2</sup>Kawamura et al., 2006 ; <sup>3</sup>Huber et al., 2006b ; <sup>4</sup>Landais et al., 2006 ; <sup>5</sup>Trudinger et al., 2002 ; <sup>6</sup>Severinghaus et al., 2001 ; <sup>7</sup>Landais et al., 2006 ; <sup>8</sup>Battle et al., 1996 ; <sup>9</sup>Dreyfus, 2008 ; <sup>10</sup> Bender et al., 1994a ; <sup>11</sup>Severinghaus et al., 2010 ; <sup>12</sup>Courville et al., 2007. Table completed from Landais et al. (2006).



### **2.2.2. Les mégadunes, un analogue actuel des névés glaciaires des sites centraux antarctiques?**

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que les névés actuels des sites de forages profonds ne présentent pas de zone convective d'épaisseur supérieure à 13 m. Or, le désaccord entre les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurés et COD modélisées suggèrent des zones convectives ayant pu atteindre des profondeurs de 30 à 40 m sur les sites du plateau central antarctique en période glaciaire (Caillon et al., 2001b ; Kawamura, 2000 ; Dreyfus et al., 2010). Des mesures isotopiques récentes sur de l'air prélevé sur un site dans les mégadunes apportent un nouvel éclairage sur la possibilité d'avoir des zones convectives plus épaisses que celles actuellement observées aux sites de forages profonds actuels.



***Figure III.8. Photo of typical crack encountered in the wall of a snow pit at ~1 m depth. Cracks and large pores greatly aid air flow and are observed at Megadune site. From Severinghaus et al. (2010).***

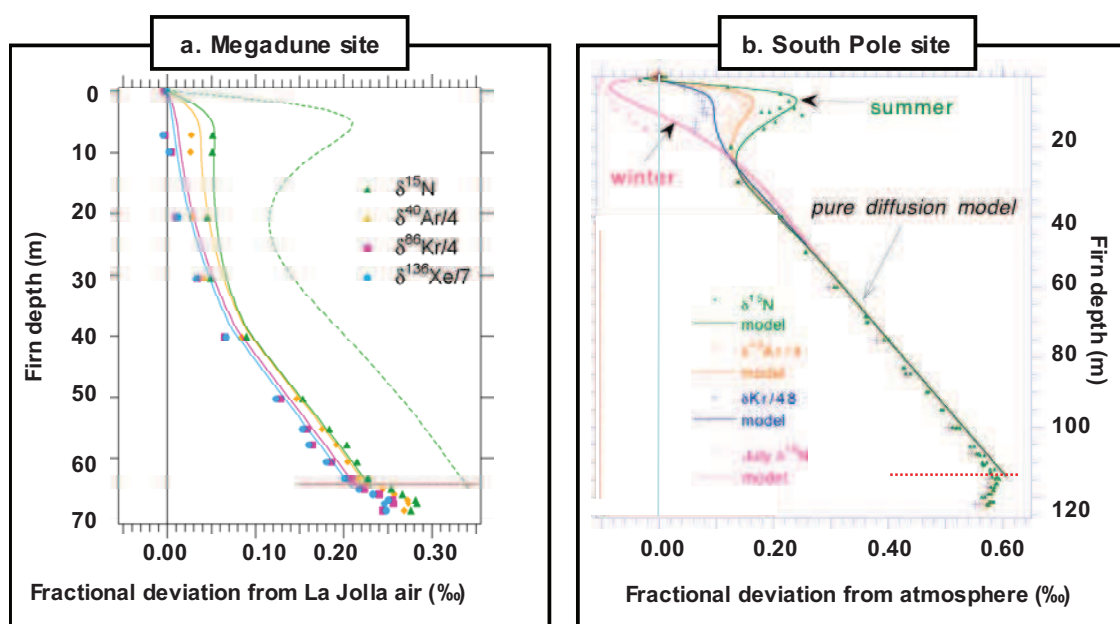
En effet, des champs de mégadunes couvrent une surface de 900 000 km<sup>2</sup> sur le plateau central Est-Antarctique (Fahnestock et al., 2000). D'une amplitude de 2 à 8 m et s'étendant entre 2 à 5 km, ces structures évoluent et migrent à une vitesse de l'ordre de 10 à 20 m.yr<sup>-1</sup>. Le faible taux d'accumulation (quasi-nul) associé au transport de vapeur d'eau, a un fort impact sur les caractéristiques structurales du névé puisqu'il entraîne la croissance de la taille des pores et le diamètre des grains du névé : la taille peut être supérieure à 1 cm comparée à la taille typique des grains de 0.05 cm dans la plupart des névés actuels. La perméabilité du névé augmentant comme le carré du diamètre des pores (Freeze and Cherry, 1979), cela joue sur la capacité de l'air à se déplacer par convection dans le névé. Des études de terrain menées sur un site de mégadunes situé à 200 km de Vostok ont révélé la présence de ces crevasses (ou macro-cracks) : elles sont observées sur plusieurs mètres de profondeur et d'une largeur pouvant atteindre quelques dizaines de centimètres (Figure III.8, Courville et al., 2007).

La mesure des profils isotopiques sur l'air prélevé révèle une zone convective épaisse de  $23.6 \pm 1.1\text{m}$  (Severinghaus et al., 2010) et confirme l'idée que des conditions climatiques extrêmes puissent engendrer des zones convectives plus épaisses que celles observées actuellement sur les sites de forage profonds. La présence d'une zone convective épaisse en glaciaire est donc réaliste et il est désormais nécessaire d'apporter des preuves de ce phénomène en période glaciaire sur les sites de forage considérés. La composition isotopique des gaz lourds tels que le krypton semble être un outil prometteur pour quantifier directement dans les sites de forages, l'épaisseur de la zone convective passée. Jeff Severinghaus, Kenji Kawamura et Melissa

Headly ont récemment mis au point un protocole expérimental permettant de mesurer la composition isotopique de ces gaz (Chapitre II). Nous présentons dans la suite les résultats qu'ils ont obtenus (Severinghaus et al., 2006) ainsi que des résultats nouveaux que nous avons acquis sur les carottes de glace EPICA.

### 2.2.3. Des zones convectives épaisses en période glaciaire : vers une mise en évidence via la mesure des isotopes des gaz rares ?

Severinghaus et al. (2006) sont les premiers à proposer que la composition isotopique des gaz lourds puisse être utilisée comme un indicateur de l'évolution de l'épaisseur des zones convectives dans le passé. L'idée sous-jacente repose sur le fait que (i) la diffusion turbulente qui se produit dans la zone convective puisse affecter les fractionnements isotopiques des gaz dans le névé et ce, de manière différente en fonction du gaz considéré contrairement au fractionnement gravitationnel, (ii) les gaz lourds, i.e. le krypton et le xénon, qui se diffusent plus lentement dans le névé que les gaz légers, i.e. l'azote et l'argon, soient plus sensibles que ces derniers par la diffusion turbulente et enfin que (iii) ces différences de signaux isotopiques au sein du névé soient conservés dans l'air piégé dans la glace.



**Figure III.9.** Firn air isotopic measurements (data are represented by symbols; modelled isotopic profiles are represented in full lines; see details on the respective graphs). a. Megadune site; dotted green line represent the expected  $\delta^{15}\text{N}$  profile without a convective zone and is deduced from a pure diffusion model. b. South Pole site. Red dotted line represented the LID: a depletion of 0.024 ‰ ( $\pm 0.005$ ) is observed between  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  at the Megadune site while no significant depletion is calculated at South Pole. From Severinghaus et al. (2006).

Les deux premiers points ont été testés via la mesure de la composition isotopique des gaz principaux et lourds sur le site de mégadunes caractérisé par une zone convective de  $23.6 \pm 1.1$  m (Severinghaus et al., 2010) et sur le site de South Pole qui ne présente pas de zone convective (Figure III.9). Dans le cas des mégadunes, les profils de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  et  $\delta^{136}\text{Xe}/7$  dévient tous de la droite de pente isobarique en raison de la présence de la zone convective épaisse. Mais surtout, les profils de  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  et  $\delta^{136}\text{Xe}/7$  montrent un appauvrissement significatif par rapport

aux profils de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  et  $\delta^{15}\text{N}$ . Au delà de 50 m de profondeur, seul un fractionnement d'origine gravitationnelle s'opère et l'appauvrissement atteint se conserve jusqu'à la LID. La différence entre le  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  est égale à  $0.024 \pm 0.005 \text{ ‰}$  (quantifiée à la LID ; Severinghaus et al., 2006). Au contraire et en accord avec l'absence d'une zone convective, le site de South Pole présente des profils de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}/4$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}/4$ ,  $\delta^{136}\text{Xe}/7$  avec des valeurs isotopiques égales dans la zone diffusive. Ils s'alignent aussi sur la droite isobarique qui coupe l'axe des ordonnées à l'origine (Figure III. 9).

Afin de formaliser les processus qui se produisent au sein du névé, nous reprenons l'équation de transport des gaz dans le névé présentée dans le Chapitre I qui tenait alors compte uniquement des fractionnements isotopiques se produisant à l'équilibre i.e. d'origine gravitationnelle et thermique. Kawamura et al. (2006) et Severinghaus et al. (2010) paramétrisent les effets de la convection sur les profils isotopiques et rajoutent un terme à cette équation pour traduire une compétition entre la diffusion turbulente qui a tendance à homogénéiser les composés gazeux dans leur milieu et la diffusion moléculaire, qui permet une séparation des gaz et des fractionnements isotopiques :

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{1}{s_o} \frac{\partial}{\partial z} \left( s_o D_{mol} \left[ \frac{\partial \delta}{\partial z} - \frac{\Delta mg}{RT} + \Omega \frac{\partial T}{\partial z} \right] + s_o D_{eddy} \frac{\partial \delta}{\partial z} \right) \quad (E.III.12)$$

soit  $\delta$ , la paire de gaz considéré (e.g.  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta^{136}\text{Xe}$ ),  $t$ , le temps,  $S_0$ , la porosité ouverte du névé,

soit  $D_{mol}$ , la diffusivité moléculaire spécifique pour chaque gaz (elle est d'autant plus faible que les gaz sont lourds) et qui dépend de la profondeur ( $z$ ), la température ( $T$ ) et la pression barométrique. La relation entre la diffusivité moléculaire de l'azote et du krypton s'écrit :  $D_{mol}(\text{Kr}) = 0.75 \times D_{mol}(\text{N}_2)$ ,

$\frac{\Delta mg}{RT} - \Omega \frac{\partial T}{\partial z}$  représente les fractionnements qui se produisent à l'équilibre, i.e. les fractionnements d'origine gravitationnelle et thermique (Chapitre 1 ; Equation E.I.1), nous considérons dans la suite un fractionnement d'origine purement gravitationnel,

$S_o D_{eddy}(z) \frac{\partial \delta}{\partial z}$  est le terme ajouté pour illustrer l'effet de la turbulence sur la composition isotopique du gaz,

$D_{eddy}$  représente la diffusivité turbulente qui affecte de la même manière tous les gaz contrairement à  $D_{mol}$  et l'hypothèse est faite que son effet sur la diffusion des gaz dans le névé diminue de manière exponentielle avec la profondeur (Colbeck et al., 1989 ; Severinghaus et al., 2010).

En considérant qu'il n'y a aucun flux qui rentre ou qui sort du névé, l'équation (E.III.12) se simplifie en la forme :

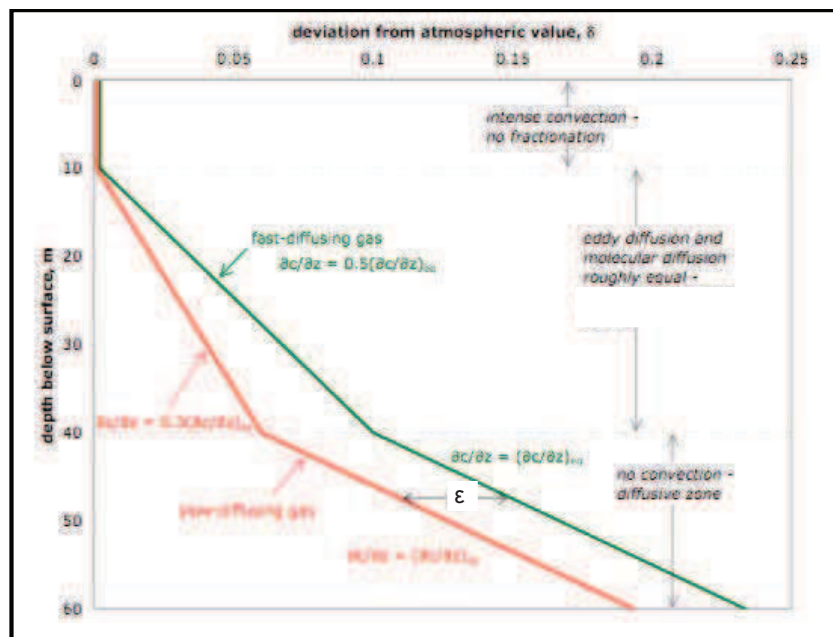
$$S_o D_{mol} \left( \frac{\partial \delta}{\partial z} - \frac{\Delta mg}{RT} \right) + S_o D_{eddy} \left( \frac{\partial \delta}{\partial z} \right) = 0 \quad (E.III.13)$$

En réarrangeant les termes, on obtient :

$$\frac{\partial \delta}{\partial z} = \frac{D_{mol}}{D_{mol} + D_{eddy}} \frac{\Delta mg}{RT} \quad \text{ou encore} \quad \frac{\partial \delta}{\partial z} = \frac{1}{1 + \frac{D_{eddy}}{D_{mol}}} \frac{\Delta mg}{RT} \quad (E.III.14)$$

Cette relation est illustrée dans la Figure III.10 qui reprend de manière théorique le comportement isotopique des gaz lourds et des gaz légers en réponse à la diffusion turbulente qui s'exerce dans une zone convective fixée à 40 m de profondeur (Kawamura et al., in prep.) :

- dans les premiers mètres du névé, le rapport  $D_{eddy}/D_{mol}$  est tel que l'effet de la turbulence est largement dominant et annule tout fractionnement isotopique,
- entre 10 et 40 m, le rapport  $D_{eddy}/D_{mol}$  est proche de 1, les deux régimes (turbulent et moléculaire) rentrent en compétition et les gaz les plus lourds (avec une faible diffusivité moléculaire) sont proportionnellement plus affectés par le mélange turbulent que les gaz légers (qui se diffusent vite). Ainsi, les gaz lourds dévient du gradient à l'équilibre (i.e. la droite de pente isobarique) d'autant plus que le mélange turbulent s'exerce sur une grande profondeur.
- Au delà de 40 m, la diffusion moléculaire est le régime de diffusion dominant dans le névé, le rapport  $D_{eddy}/D_{mol}$  est négligeable et les fractionnements isotopiques se produisent à l'équilibre selon la pente définie par l'équation isobarique.



**Figure III.10.** Schematic illustrating expected isotopic profiles for fast-diffusing and slow-diffusing gases considering the presence of a 40 m-depth convective zone.  $\epsilon$  is the difference between the isotopic ratio of fast-diffusing and slow-diffusing gases.  $\epsilon$  is conserved through the bottom of the firn and trapped in ice. From Kawamura et al. (in prep).

Cette paramétrisation de l'effet de la convection sur les fractionnements isotopiques produits dans le névé suggère donc que la différence isotopique de  $0.024 \pm 0.005\%$  entre le  $\delta^{15}\text{N}$  et le  $\delta^{86}\text{Kr}$  qui se conserve le long de la zone diffusive jusqu'à la LID dans le névé du site de mégadunes est étroitement reliée à l'épaisseur de la zone convective de  $23.6 \text{ m} \pm 1.1 \text{ m}$  d'épaisseur (Severinghaus et al., 2010). Ce signal étant piégé dans la glace à la base du névé, l'estimation de la différence isotopique entre  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  doit permettre de fournir une estimation l'épaisseur passée de la zone convective sur les sites de forage profonds.

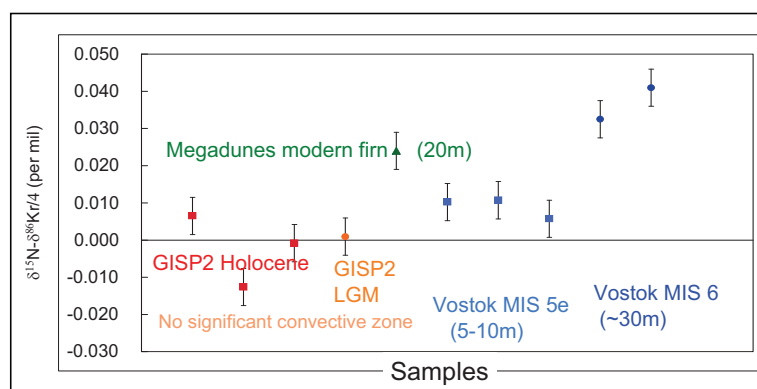
## 2.2.4. Mesures de $\delta^{86}\text{Kr}$ dans les carottes de glace

### 2.2.4.1. Application sur la glace de GISP2 et Vostok (J. Severinghaus, K. Kawamura, M. Headly, données non publiées)

La Figure III.11 présente la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  » mesurée par Severinghaus et al. (2006) sur de la glace de l'Holocène et du LGM pour GISP2 et sur de la glace du MIS 6 (avant dernière période glaciaire) et du MIS5e (précédent interglaciaire) pour Vostok. Ils déduisent la « paléo-épaisseur » de la zone convective pour ces deux sites en suivant une approche empirique basée sur un point de référence pour l'actuel qui est le site des mégadunes :

**$(\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4)_{\text{megadune}} = 0.024 \pm 0.005 \text{ ‰}$  avec une zone convective de ~20 m,**

Sachant qu'à South Pole, caractérisé par une zone convective d'épaisseur nulle, il n'y a pas de différence de fractionnement isotopique significative mesurée entre le  $\delta^{15}\text{N}$  et le  $\delta^{86}\text{Kr}/4$ .



**Figure III.11.** Fractionation differences between  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  in the actual megadune site and for past period in GISP2 and Vostok ice cores and estimation of deep convective zone. From Severinghaus et al. (2006).

En appliquant une simple « règle de trois », ils apportent les premières évidences issues directement de l'air piégé dans la glace sur l'existence de zone convective épaisse en période glaciaire sur le site de Vostok. Elle aurait ainsi atteint 30 m d'épaisseur au MIS 6 alors qu'aucune zone convective significative n'est mise en évidence ni à l'Holocène ni au DMG à GISP2, ce qui est cohérent avec le fait que les modèles de névé puissent représenter correctement le signal de  $\delta^{15}\text{N}$  en considérant que la LID est équivalente à la DCH. Dans le cas de Vostok, les résultats obtenus sur le glaciaire, confirmeraient donc le travail de Caillon et al. (2001b) sur la Terminaison III.

### 2.2.4.2. Application aux carottes EPICA

Ces résultats encourageants nous ont motivés à effectuer ce type de mesure sur la glace des forages EPICA. Nous nous sommes focalisés sur la Terminaison I à EDML et à EDC (Holocène-LGM) et les Terminaisons II (MIS 5-6) et III (MIS 7-8) à EDC et pour chacune d'entre elles, nous avons mesuré deux échantillons correspondant à la période glaciaire et deux échantillons correspondant à la période interglaciaire. Après avoir présenté et discuté les données obtenues, nous suivons la démarche empirique de Severinghaus et al. (2006) et proposons les premières estimations de l'épaisseur passée de la zone convective des sites EPICA via des mesures isotopiques sur l'air piégé dans la glace. Nous comparons ensuite ces résultats avec les estimations



qui peuvent être proposées en couplant un modèle de densification du névé (estimation de la LID) et les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  (estimation de la DHC) (Dreyfus et al., 2010).

La Figure III.12 présente pour chacune des terminaisons étudiées, les résultats obtenus en  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  et  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  au SIO, superposés au profil de  $\delta^{15}\text{N}$  de Dreyfus et al. (2010) complété depuis sur la Terminaison II pour EDC (A. Landais, données non publiées) et celui de Landais et al. (2006a) pour EDML. Dans le cas d'un fractionnement isotopique d'origine purement gravitationnel et sans zone convective dans le névé, on s'attend à avoir des valeurs de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  de  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  et de  $\delta^{15}\text{N}$  égales. Aucun de nos résultats ne montre cela.

Discutons tout d'abord les résultats obtenus de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  en regard de ceux de  $\delta^{15}\text{N}$ , tous deux obtenus au SIO. Pour la majorité des échantillons mesurés, nous observons des valeurs de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  systématiquement plus élevées que les  $\delta^{15}\text{N}$  correspondants (Table III.2). Pourtant en considérant que les mesures isotopiques reflètent uniquement des processus qui affectent la structure du névé (i.e. fractionnements d'origine gravitationnelle et thermique et potentiellement, l'effet de la convection), nous nous attendons soit à des valeurs de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  égales à celles de  $\delta^{15}\text{N}$  si le fractionnement isotopique est purement d'origine gravitationnelle, soit à des valeurs de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  appauvries si un fractionnement thermique est associé, en raison d'une sensibilité plus faible de l'argon par rapport à l'azote à la diffusion thermique (Chapitre I). Des valeurs plus grandes de  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  que de  $\delta^{15}\text{N}$  ont cependant déjà été mesurées sur la glace de GISP2 (Kobashi et al., 2008, Kobashi et al., 2009) et de Siple Dome (Severinghaus et al., 2003) et ont été reliés à la perte de gaz à travers les microfractures qui se développent lors du forage puis le stockage en chambre froide à  $-25^\circ\text{C}$ . Elle affecte les molécules de petite taille comme l'oxygène ou l'argon (diamètre inférieur à  $3.6\text{\AA}$ ; Huber et al., 2006a) et ainsi, une augmentation de la perte de gaz se traduit par un appauvrissement en isotopes légers et donc, une augmentation du  $\delta^{40}\text{Ar}$ .

Par exemple, Severinghaus et al. (2003) montrent que la perte de gaz qui a affecté le forage de Siple Dome provoque un enrichissement du  $\delta^{40}\text{Ar}$  de l'ordre de  $0.045\text{‰}$ . Les échantillons de EDML et de EDC que nous avons mesurés ont été stockés pendant plusieurs années dans les chambres froides de l'AWI et du LGGE à  $-25^\circ\text{C}$ . Les mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et de  $\delta^{18}\text{O}$  sur des intervalles de profondeur similaires à EDC par G. Dreyfus (2008) mettent aussi en évidence une perte de gaz associée au stockage. Nous avons également suggéré cet effet pour les échantillons de EDML (Chapitre II). Au vu de ces résultats, nous n'exploiterons pas dans la suite de ce travail les valeurs de  $\delta^{40}\text{Ar}$  obtenues.



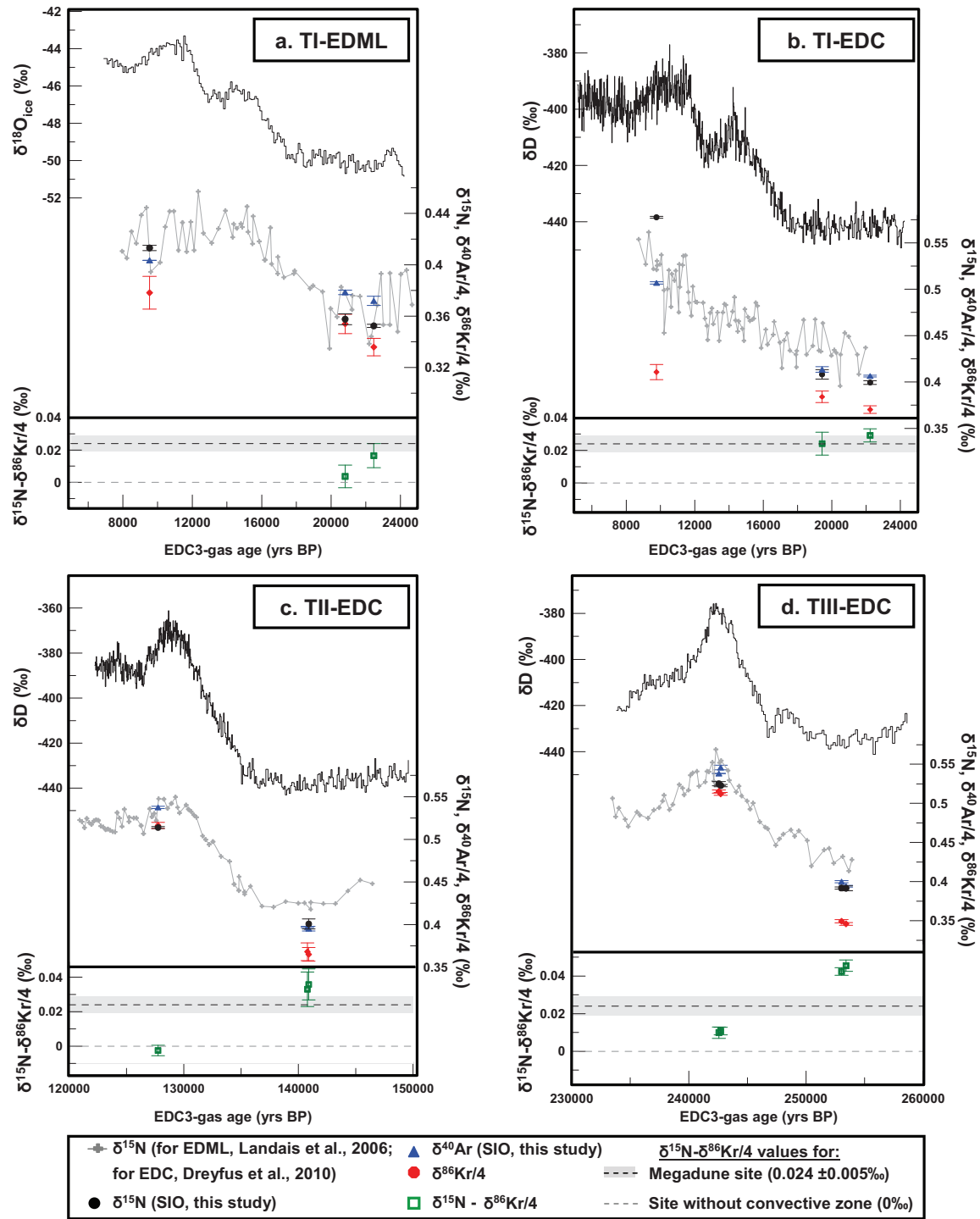


Figure III.12. Nitrogen and noble gas isotope measurements performed over a. Terminaison I at EDML and over, b. Terminaison I, c. Terminaison II and d. Terminaison III at EDC identified through water isotopic profiles (EPICA c. m., 2006; Jouzel et al., 2007). Grey curves represent  $\delta^{15}\text{N}$  measurements from Dreyfus et al. (2010) while the others points represent measurements performed in the framework of this study at SIO on 1kg-sample following the method described in Chapter II. Here are only represented isotopic ratio of interest for this study,  $\delta^{15}\text{N}$  (black dots),  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  (blue triangle) and  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  (red dots).  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  values for each data point is calculated (green squares) excepted for samples DC-2 and DML-2 (Table III.3) References " $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$ " values from Megadunes (black dotted line) and South Pole sites (grey dotted line) are considered as the indication for the presence and the thickness of past convective zones.

<i>Sample name</i>	<i>depth</i>	$\delta^{15}\text{N}$ and $\sigma$		$\delta^{40}\text{Ar}/4$ and $\sigma$		$\delta^{86}\text{Kr}/4$ and $\sigma$	
<i>DML-1</i>	547.3						
<i>DML-2</i>	619.3	<b>0.413</b>	0.002	<b>0.404</b>	0.000	<b>0.378</b>	0.013
<i>DML-3</i>	1000.3	<b>0.358</b>	0.004	<b>0.379</b>	0.002	<b>0.354</b>	0.008
<i>DML-4</i>	1039.3	<b>0.352</b>	0.001	<b>0.372</b>	0.004	<b>0.336</b>	0.007
<i>DC-1</i>	361.6						
<i>DC-2</i>	375.9	<b>0.578</b>	0.001	<b>0.507</b>	0.001	<b>0.411</b>	0.008
<i>DC-3</i>	549.7	<b>0.408</b>	0.005	<b>0.414</b>	0.003	<b>0.384</b>	0.006
<i>DC-4</i>	580.5	<b>0.399</b>	0.002	<b>0.406</b>	0.001	<b>0.370</b>	0.004
<i>DC-5</i>	1704.2						
<i>DC-6</i>	1704.7	<b>0.514</b>	0.001	<b>0.537</b>	0.001	<b>0.516</b>	0.004
<i>DC-7</i>	1816.8			<b>0.397</b>	0.001	<b>0.368</b>	0.010
<i>DC-8</i>	1816.9	<b>0.401</b>	0.006	<b>0.395</b>	0.003	<b>0.365</b>	0.008
<i>DC-9</i>	2309.7	<b>0.525</b>	0.003	<b>0.538</b>	0.000	<b>0.515</b>	0.002
<i>DC-10</i>	2310.8	<b>0.523</b>	0.001	<b>0.546</b>	0.003	<b>0.512</b>	0.002
<i>DC-11</i>	2349.3	<b>0.392</b>	0.001	<b>0.400</b>	0.001	<b>0.349</b>	0.002
<i>DC-12</i>	2350.4	<b>0.391</b>	0.003	<b>0.394</b>	0.001	<b>0.346</b>	0.002

*Table III.2.  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}/4$  and  $\delta^{86}\text{Kr}$  data and associated analytical error given as  $\sigma$ .*

La Figure III.12 met en parallèle les résultats ponctuels de  $\delta^{15}\text{N}$  que nous avons obtenus et les profils continus sur les Terminaisons I à III à EDC de Dreyfus et al. (2010) et sur la Termination I à EDML de Landais et al. (2006a). Nous observons des décalages de l'ordre de 0.03-0.04‰ pour les échantillons de EDC entre les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  effectuées au SIO et celles effectuées au LSCE. Il ne semble pas y en avoir dans le cas de EDML, cependant, le signal est plus bruité et empêche ainsi d'identifier l'existence ou pas d'un décalage systématique entre les deux séries de mesure. Toutefois, un biais est potentiellement engendré par les différences dans la procédure d'extraction des gaz (Chapitre II). Une inter-comparaison des données de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  obtenues au SIO et au LSCE doit être envisagée dans le futur. Pour le moment, ceci nous amène à ne considérer que les données de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurées au SIO pour calculer la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  » (Table III.3).

Les calculs de «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  » montrent des résultats aberrants pour les échantillons DC-2 et DML-2. Ceci est d'autant plus évident lorsqu'ils sont traduits en épaisseur de zone convective : l'échantillon DC-2 ( $0.167 \pm 0.007\%$ ) suggère une valeur complètement irréaliste de l'ordre de 160 m tandis l'échantillon DML-2 soutient la présence d'une zone convective de l'ordre de 35 m à l'Holocène. Alors que le  $\delta^{15}\text{N}$  de l'échantillon DML-2 est en accord avec le profil de Dreyfus et al. (2010), l'échantillon DC-2 présente un  $\delta^{15}\text{N}$  supérieur de 0.050‰ par rapport au  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré sur cet intervalle de profondeur. Nous formulons plusieurs hypothèses pour tenter d'expliquer ces résultats :

- les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  couvrant la Termination I à EDC et de EDML présentent une variabilité plus importante d'un niveau de profondeur à l'autre que celle observée sur les échantillons du MIS 5e, MIS 6, MIS 7 et MIS 8 (Figure III.12). Alors que la variabilité au LGM peut être associée pour les échantillons de EDML à de la glace correspondant à la zone de transition bulles-clathrates

(Table III.3 ; Chapitre II) ou juste au-dessus dans le cas de EDC (la zone de transition commence à environ 600 m de profondeur), l'Holocène correspond à de la glace constituée d'air sous forme de bulles exclusivement. En particulier entre 9.3 ka et 9.6 ka, le  $\delta^{15}\text{N}$  de EDML mesuré au LSCE fait un saut de 0.050‰. Le problème de la qualité de la glace a déjà été évoqué dans le cas de EDML (Chapitre II) et il semble qu'il se pose également pour les échantillons couvrant la Terminaison I qui ont été mesurés sur la première carotte EDC, EDC96 (G. Dreyfus, comm. pers.). La qualité de la glace constitue ainsi une limite pour un calcul précis de la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  » sachant que nous ne disposons que d'un seul point de mesure.

- lors de la préparation des échantillons DC-2 et DML-2 en chambre froide, nous avons identifié des fractures qui ont pu favoriser le mécanisme de perte de gaz lors de la période de stockage. Cependant, des mesures élémentaires et isotopiques d'azote, d'argon et de krypton sur l'air de différents névés antarctiques montrent que le  $\delta^{15}\text{N}$  et le  $\delta^{86}\text{Kr}$  fractionnent de manière semblable lors du processus de fermeture des pores (Huber et al., 2006a). Ceci devrait donc également être le cas également lors des processus de perte de gaz. Notons cependant, qu'à notre connaissance aucune étude précise n'a étudié le comportement du krypton dans de l'air sous forme de bulles.

- un problème expérimental et/ou analytique s'est produit lors de la mesure de ces échantillons sans que nous ne soyons en mesure de l'identifier et qui a affecté les mesures isotopiques finales (e.g. micro-fuite lors du processus d'extraction de la glace et/ou de transfert dans le spectromètre de masse? problème de stabilité du spectromètre de masse ?...).

Etant donné que nous n'avons pas d'explication pour ces résultats et que les échantillons répliqués (DML-1 et DC-1) ont été affectés par des problèmes expérimentaux, il est raisonnable de rejeter les échantillons DML-2 et DC-2.

Finalement, nous avons estimé des épaisseurs de zones convectives pour (i) les quatre échantillons mesurés de la Terminaison III, (ii) les trois échantillons sur la Terminaison II, (iii) les échantillons glaciaires sur la T1 à EDC et (iv) les deux échantillons mesurés sur la glace couvrant le DMG à EDML (Table III.3). Nous avons suivi l'approche empirique de Severinghaus et al. (2006) se basée sur les résultats obtenus pour la période de l'actuel au site de megadunes et à South Pole et que nous redonnons ici :

$$(\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4)_{\text{megadune}} = 0.024 \pm 0.005 \text{ ‰ avec une zone convective de } 23.6 \pm 1.1 \text{ m,}$$

$$(\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4)_{\text{South Pole}} = 0 \text{ ‰ avec une zone convective nulle.}$$

Les incertitudes calculées tiennent compte :

- des incertitudes analytiques sur les mesures de  $\delta^{86}\text{Kr}$  et de  $\delta^{15}\text{N}$ ,
- de l'incertitude analytique donnée pour la différence  $(\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4)_{\text{megadune}}$ , égale à 0.005‰ (d'après Severinghaus et al., 2006),
- de l'incertitude sur l'épaisseur de la zone convective sur le site de Mégadunes de 1.1 m (Severinghaus et al., 2010).

Les résultats acquis sur les trois terminaisons à EDC (Table III.3) mettent clairement en évidence que des zones convectives profondes (entre  $24 \pm 8\text{m}$  et  $46 \pm 7\text{m}$  d'épaisseur) se sont développées au LGM, au MIS 6 et au MIS 8. Dans le cas du LGM à EDML, cette conclusion se fait de manière moins affirmative puisque nous déduisons des mesures sur les échantillons DML-3 et DML-4 des zones convectives de  $4 \pm 7\text{m}$  et de  $16 \pm 7\text{m}$  d'épaisseur. Nous venons d'évoquer dans le paragraphe précédent le problème associé à la variabilité du profil en continu de  $\delta^{15}\text{N}$  obtenu sur de la glace de la zone de transition qui affecte potentiellement les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$ .

	EDML Terminaison I				EDC Terminaison I			
	<i>Holocene</i>		<i>LGM</i>		<i>Holocene</i>		<i>LGM</i>	
<i>sample</i>	<i>DML-1</i>	<i>DML-2</i>	<i>DML-3</i>	<i>DML-4</i>	<i>DC-1</i>	<i>DC-2</i>	<i>DC-3</i>	<i>DC-4</i>
<i>remarks</i> <sup>1</sup>	Extraction problem <b>All data rejected</b>	ok	ok	ok	Problem Extraction <b>All data rejected</b>	ok	ok	ok
<i>depth (m)</i>	547.3	619.3	1003.3	1039.3	361.6	375.9	549.7	580.5
<i>age (ka)</i> <sup>2</sup>	7.9	9.5	20.8	22.5	9.3	9.8	19.4	22.2
<i>air phase</i> <sup>3</sup>	BZ	BZ	BCTZ	BCTZ	BZ	BZ	BZ	BZ
$(\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4)$ $\pm \sigma (\text{‰})$		0.035 $\pm 0.011$	0.004 $\pm 0.007$	0.016 $\pm 0.006$		0.167 $\pm 0.007$	0.024 $\pm 0.007$	0.029 $\pm 0.005$
<i>convective zone (m)</i>			<b>4</b>	<b>16</b>			<b>24</b>	<b>29</b>
<i>uncertainty (m)</i>			7	7			8	7
	EDC Terminaison II				EDC Terminaison III			
	<i>MIS 5e</i>		<i>MIS 6</i>		<i>MIS 7</i>		<i>MIS 8</i>	
<i>sample</i>	<i>DC-5</i>	<i>DC-6</i>	<i>DC-7</i>	<i>DC-8</i>	<i>DC-9</i>	<i>DC-10</i>	<i>DC-11</i>	<i>DC-12</i>
<i>remarks</i>	Extraction problem <b>All data rejected</b>	ok	Analytical problem $\delta^{15}\text{N}$ rejected	ok	ok	ok	ok	ok
<i>depth (m)</i>	1704.2	1704.7	1816.8	1816.9	2309.7	2310.8	2349.3	2350.4
<i>age (ka)</i>	127.7	127.8	140.8	140.9	242.6	242.7	253.0	253.4
<i>air phase</i>	CZ	CZ	CZ	CZ	CZ	CZ	CZ	CZ
$(\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4)$ $\pm \sigma (\text{‰})$		-0.003 $\pm 0.003$	0.033 $\pm 0.010$	0.036 $\pm 0.009$	0.010 $\pm 0.002$	0.011 $\pm 0.003$	0.043 $\pm 0.002$	0.045 $\pm 0.003$
<i>convective zone (m)</i>		<b>-3</b>	<b>33*</b>	<b>36</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>43</b>	<b>46</b>
<i>uncertainty (m)</i>		3	12	11	3	4	8	9

<sup>1</sup>We report here when experimental or analytical problems occurred and lead to rejection of measurements.

<sup>2</sup>EDC-gas-a age scale is used (Loulergue et al., 2007; Parrenin et al., 2007)

<sup>3</sup>We indicate if the air sample is from the bubbly ice (BZ for air Bubbles Zone), the clathrates ice (CZ for Clathrate Zone), or from the Bubble-Clathrate Transition Zone (BCTZ)

\* DC-1  $\delta^{15}\text{N}$  measurement is rejected since analytical problem arise during the measurement for  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  on the Delta V mass spectrometer. Thus, we used  $\delta^{15}\text{N}$  from DC-8 sample to infer the past convective zone depth.

**Table III.3. Past convective zones from EPICA cores, inferred from  $\delta^{86}\text{Kr}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  measurements**

Nous déduisons du seul point de mesure disponible sur le MIS 5e que l'épaisseur de la zone convective à cette époque n'était pas significative ( $-3 \pm 3\text{m}$ ). Ceci semble raisonnable avec les résultats issus des mesures d'air de névé à Dome C qui suggèrent une épaisseur de zone convective inférieure à 2 m pour l'actuel (Landais et al., 2006a). Cependant, nous déterminons pour le MIS 7 une zone convective de l'ordre de 10 m d'épaisseur sur la base de mesures dupliquées présentant une bonne reproductibilité. Ces derniers résultats sont cohérents si l'on considère les caractéristiques de surface de Dome C en interglaciaire, proches de celles de Vostok

et de Dome F qui présentent pour l'actuel une zone convective d'environ une dizaine de mètres (Bender et al., 1994a ; Kawamura et al., 2006 ; cf. § 2.2.1). L'épaisseur de la zone convective à EDC semble varier également d'une période glaciaire à l'autre puisqu'elle était de l'ordre de  $45 \pm 10$  m au MIS 8 et de  $26 \pm 10$  m au DMG. Finalement, ces résultats suggèrent que l'épaisseur de la zone convective dans le névé de Dome C a varié d'une période glaciaire (interglaciaire) à l'autre, laissant supposer une sensibilité importante de la structure du névé aux modifications des paramètres de surface. Le MIS 5e est un interglaciaire environ  $2^\circ\text{C}$  plus chaud que l'actuel et que le MIS 7 d'après les reconstitutions de température de Jouzel et al. (2007), est-il possible que les modifications du taux d'accumulation engendrées aient eu un impact sur la structure du névé ?

L'incertitude associée aux estimations ne nous permet pas de discuter de manière plus précise ces résultats, par contre, nous pouvons les mettre en regard des estimations empiriques d'épaisseur de zone convective proposées par Dreyfus et al. (2010) (Figure III.13). Ils estiment l'évolution passée de la zone convective en faisant la différence entre la LID, estimée par le modèle de Goujon et al. (2003) et la DCH, déduite du profil de  $\delta^{15}\text{N}$  via l'équation isobarique et un profil de température (approche similaire à celle de Caillon et al., 2001b). Nous avons suivi la même démarche dans le cas de la Terminaison I à EDML en forçant le modèle de Goujon et al. (2003) par des scénarios de température et d'accumulation déduits des profils isotopiques mesurés sur la glace (§ 1.2).

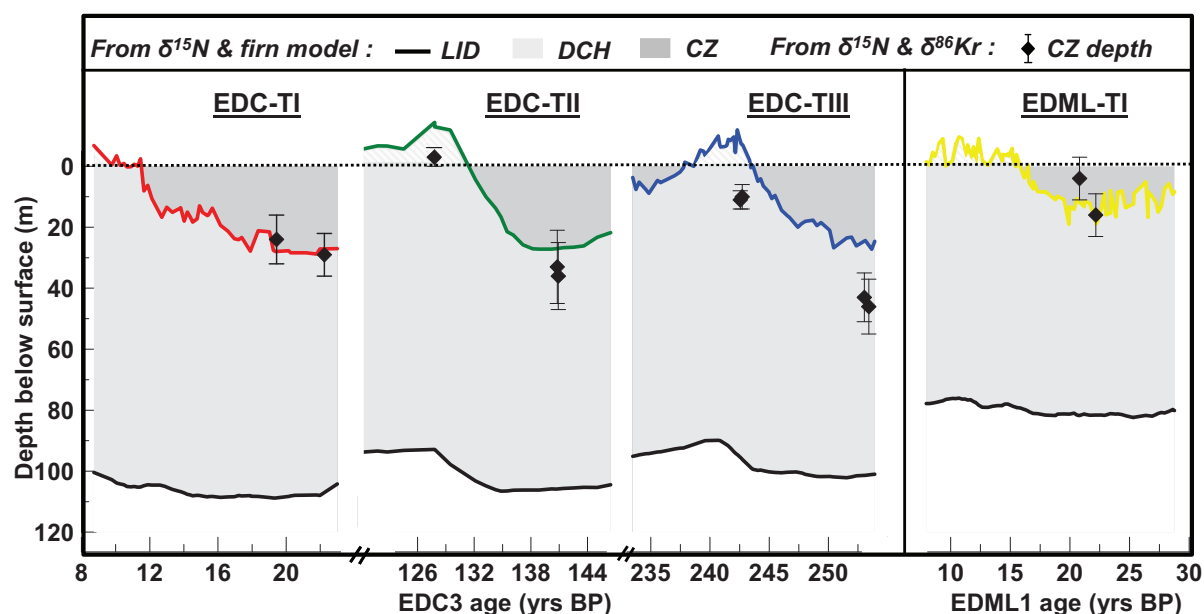


Figure III.13. Time series of modelled LID (solid black line) deduced from firnification model of Goujon et al. (2003), empirical DHC (light grey shading) deduced from  $\delta^{15}\text{N}$  profiles (EDC: Dreyfus et al., 2010; EDML, Landais et al., 2006, this study) and the estimated convective zone (dark grey shading) resulting from the difference between modelled LID and DHC. Calculations for EDC were made in Dreyfus et al. (2010). We have followed their method to determine LID and DHC past evolutions at EDML. Black diamonds place the past convective zone depth inferred from the difference “ $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$ ” measured over each terminaison of EPICA ice cores.

En tenant compte d'une incertitude de  $\pm 7\text{m}$  en moyenne sur nos estimations, nous obtenons une bonne cohérence entre nos calculs basés sur la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  » et les estimations de Dreyfus et al. (2010) pour le DMG à EDC et à EDML et le MIS 6 à EDC (Figure III.13). Dans le cas de la Terminaison III, la démarche suivie par Dreyfus et al. (2010) donne des

estimations d'épaisseur de zone convective inférieures aux nôtres de l'ordre de 15-20 m, en période glaciaire comme en période interglaciaire. Cependant, nous observons également que la méthode empirique basée sur le modèle de Goujon et al. (2003) et le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  amène à des valeurs aberrantes d'épaisseur de zone convective en période interglaciaire, i.e. négatives et atteignant -15 m à la fin de la Terminaison II. Le problème est associé soit aux paramètres de forçage du modèle soit au modèle lui-même. Ces résultats indiquent que la LID est sous-estimée en période interglaciaire (Dreyfus et al., 2010). En considérant que l'épaisseur réelle de la LID est donnée par la somme des épaisseurs de la DHC déduite du  $\delta^{15}\text{N}$  et de la zone convective déduite de la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  », le modèle de Goujon et al. (2003) semble également sous-estimer la LID pendant la période glaciaire du MIS 8 et potentiellement pendant les autres périodes glaciaires étudiées sur la glace de Dome C.

Finalement, nos résultats indiquent une variation de 20-50 m entre période interglaciaire et glaciaire de l'épaisseur de la zone convective, ce qui est cohérent avec les différences obtenues par Dreyfus et al. (2010) entre la LID modélisée et la DHC à Dome C mais également sur les sites de Vostok (Sowers et al., 1992 ; Caillon et al., 2001a) et Dome F (Kawamura, 2000).

#### 2.2.4.3. Synthèse

- *Conclusions de notre étude*

Les résultats présentés sont provisoires puisqu'ils reposent sur peu de points de mesure et sur une approche empirique qui doit être mieux contrainte avant de pouvoir dresser des conclusions plus définitives. Cependant, les résultats qui bénéficient de répliqués sur EDC montrent une bonne reproductibilité, ce qui nous donne confiance dans la robustesse de nos mesures sur ce forage. De plus, ils ont le mérite de fournir les premières quantifications effectuées directement sur la glace, de la « paléo-épaisseur » de la zone convective pour les sites de forage EPICA.

En effet, ces nouvelles mesures isotopiques suggèrent une variation de l'ordre de 20-50 m de l'épaisseur de la zone convective entre période glaciaire et période interglaciaire au cours des trois dernières terminaisons sur le site de Dome C. Ces résultats sont en accord avec les calculs empiriques basés sur le  $\delta^{15}\text{N}$  et le modèle de Goujon et al. (2003) effectués par Dreyfus et al. (2010). Ainsi, il semble que nous soyons capables d'expliquer le désaccord observé entre le  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré et celui issu des modèles de densification de névé qui ne tiennent pas compte de l'existence potentielle d'une zone convective épaisse.

Il est plus difficile de conclure pour le site de EDML. Nous devons évoquer une zone convective de l'ordre de 20 m pour expliquer le désaccord entre la LID modélisée et la DHC déduite des données de  $\delta^{15}\text{N}$  en suivant l'approche de Caillon et al. (2001a). Or, nos calculs empiriques donnent des épaisseurs de  $4 \pm 7$  m et  $16 \pm 7$  m mais ils sont entachés d'une incertitude probablement plus forte en lien avec la variabilité du profil de  $\delta^{15}\text{N}$  d'un niveau de profondeur à l'autre (Landaï et al., 2006a). Si cette variabilité vient de la qualité de la glace, le niveau moyen n'est potentiellement pas capturé par nos deux niveaux de profondeur mesurés.

- *Perspectives ouvertes par notre étude*

Les mesures sur l'interglaciaire MIS 7 suggèrent une zone convective d'une dizaine de mètres à Dome C alors que l'unique mesure sur le MIS 5e se traduit par une épaisseur de zone convective non significative tel que c'est également observé actuellement. *L'épaisseur de la zone*



*convective a-t-elle pu varier d'une période interglaciaire à une autre ?* Son extrême sensibilité aux conditions climatiques de surface serait alors mise en avant. Pour avancer sur ce point, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer de nouveaux prélèvements d'air de névé à Dome C pour confirmer les premières mesures de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$ , surprenantes en comparaison avec celles de Vostok et de Dome F.

Il est nécessaire d'avoir une idée précise de la dynamique d'évolution de la zone convective entre une période glaciaire et une période interglaciaire. Dreyfus et al. (2010) proposent que la diminution de l'épaisseur de la zone convective lors d'une déglaciation provient de l'augmentation du taux d'accumulation qui réduit la perméabilité de surface du névé et la présence de crevasses. Dans cette perspective, il est intéressant de produire des mesures continues des isotopes des gaz rares sur la Terminaison III puisque les résultats obtenus en  $\delta^{15}\text{N}$  et  $\delta^{86}\text{Kr}$  pourront être directement comparés à ceux obtenus sur la même période de temps pour les forages de Vostok et Dome F. En particulier, les résultats de «  $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{86}\text{Kr}/4$  » obtenus à Dome F suggèrent qu'il n'y avait pas de zone convective épaisse au MIS 8 sur ce site (Kawamura et al., 2007a).

- *Limites de la méthode*

L'utilisation des isotopes des gaz rares pour contraindre l'évolution passée de la zone convective est parue très prometteuse lorsque Severinghaus et al. (2006) ont présenté les premiers résultats. Cependant, l'application de cette méthode aux forages EPICA nous permet désormais de rendre compte de quelques limites associées.

Tout d'abord, le modèle de Goujon et al. (2003) suggère qu'un gradient de température de l'ordre de  $-3^\circ\text{C}$  puisse affecter le névé des sites à faible taux d'accumulation tels que Vostok ou Dome C en période glaciaire. Pour un gradient de température de  $-2^\circ\text{C}$ , l'effet du signal thermique entraînerait une réduction de l'amplitude du  $\delta^{15}\text{N}$  de  $0.028\text{‰}$  et du  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  de  $0.001\text{‰}$  par rapport aux valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{86}\text{Kr}/4$  attendues pour un gradient de température nul. Cela induit un changement de  $0.027\text{‰}$  dans la différence «  $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{86}\text{Kr}/4$  » d'amplitude comparable à la différence empiriquement associée à une zone convective de l'ordre de 26 m.

Severinghaus et al. (2010) ont d'ailleurs déduit des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{40}\text{Ar}$  mesurés sur le site des mégadunes deux estimations d'épaisseur pour la zone convective via la détermination de la droite de pente isobarique: l'une se base seulement sur les données brutes de  $\delta^{15}\text{N}$  et ils obtiennent une épaisseur de zone convective actuelle de zone  $20.7 \pm 0.9$  m. Ils corrigent ensuite les données de  $\delta^{15}\text{N}$  du fractionnement d'origine thermique en utilisant les données de  $\delta^{40}\text{Ar}$  et en déduisent une seconde estimation égale à  $23.6 \pm 1.1$  m. Dans ce cas présenté, le fait de ne pas tenir compte du fractionnement thermique engendre une sous-estimation de l'épaisseur de la zone convective de l'ordre de 13% en lien avec un gradient de température d'environ  $+1^\circ\text{C}$  entre la surface et la base du névé.

Dans le cadre des mesures effectuées sur de l'air piégé dans la glace, la sensibilité du  $\delta^{40}\text{Ar}$  aux processus de perte de gaz post-forage rend difficile l'exploitation de ce profil pour corriger les données de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\delta^{86}\text{Kr}$  de l'effet thermique. Kawamura et al. (2007a) ont proposé une façon de tenir compte de la perte de gaz afin de corriger leurs données du fractionnement thermique et montrent que cette correction peut influencer de manière non négligeable les valeurs déduites pour les « paléo-épaisseurs » de la zone convective (de un à plusieurs dizaines de mètres). Cependant, leur approche est très subjective et nous avons préféré

nous abstenir d'effectuer ce type de correction. En effet, plutôt que d'établir des corrections d'effet de stockage, il est préférable de l'éviter. Dans l'avenir, il est important de développer le rapatriement et le stockage des échantillons de glace en laboratoire à des températures de l'ordre de  $-50^{\circ}\text{C}$ , tel que ce qui a été effectué auparavant dans le cadre de l'exploitation des données de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Kawamura et al., 2009 ; Chapitre IV).

L'approche empirique que nous avons utilisée suggère une relation linéaire entre l'épaisseur de la zone convective et la valeur de la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  ». Or, il n'est pas exclu qu'un effet dynamique puisse être impliqué, compliquant cette interprétation linéaire du lien entre zone convective et fractionnement isotopique des gaz rares.

- *Perspectives générales*

Des mesures isotopiques, à la fois pour les gaz principaux et pour les gaz rares, doivent être acquises sur l'air d'autres névés antarctiques pour affiner l'approche empirique que nous avons suivie (Severinghaus et al., 2006). Ceci permettra d'établir pour l'actuel une image globale, i.e. couvrant une large gamme de températures et d'accumulations, de la relation entre l'épaisseur de la zone convective et la différence «  $\delta^{15}\text{N}-\delta^{86}\text{Kr}/4$  ». Il est également tout à fait probable que des zones convectives plus épaisses que celle du site dans les mégadunes existent (Severinghaus et al., 2010). En particulier, il serait intéressant d'étudier des zones antarctiques présentant des taux d'accumulation nuls où la neige en surface a subi des temps d'exposition à la surface encore plus longs (plusieurs centaines d'années). Ces conditions peuvent être réunies dans des régions qui ne présentent pas de relief et ne subissent donc pas les mécanismes d'ablation (Frezzotti et al., 2002).

Les processus en lien avec la zone convective et qui gouvernent les différences entre le fractionnement isotopique des gaz rares et des gaz légers doivent être approfondis (Kawamura et al., in prep.) pour aller au-delà de l'approche empirique. Ceci passe par une description physique des processus impliqués. En particulier, la modélisation de l'effet de la turbulence dans un modèle numérique pourra permettre de quantifier les différents effets en jeu sur les fractionnements isotopiques des gaz rares et légers, leur sensibilité respective à l'effet thermique. Ceci dans le but d'offrir des estimations plus précises des « paléo-épaisseurs » des zones convectives.

## **2.3. Dynamique de la zone diffusive d'une déglaciation : l'apport de l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ mesuré sur des sites antarctiques côtiers**

### **2.3.1. Problématique**

Si la présence d'une zone convective épaisse en période glaciaire constitue effectivement le chaînon manquant pour comprendre l'évolution du  $\delta^{15}\text{N}$  par rapport à celle de la LID déduite des modèles de densification, il reste néanmoins à connaître les mécanismes en jeu dans le développement, l'évolution et la disparition de cette zone convective au cours d'une transition climatique majeure. Sans donner de mécanisme précis pour expliquer l'évolution parallèle du  $\delta\text{D}$  et du  $\delta^{40}\text{Ar}$ , Caillon et al. (2001b) ont proposé qu'un forçage d'origine climatique puisse influencer les propriétés physiques du névé et donc sa structure : la température et/ou l'accumulation de surface qui peuvent être reliées de manière simple au  $\delta\text{D}$  pour les sites centraux antarctiques (cf. partie 1.2).

L'étude de Dreyfus et al. (2010) permet de confirmer ce lien puisqu'ils déterminent un  $R^2$  égal à 0.88 entre les enregistrements de  $\delta D$  et de  $\delta^{15}N$  qui couvrent les trois dernières terminaisons et celles comprises entre 300 et 800 ka dans le forage EDC (Figure I.5). Cette étude propose en particulier une relation étroite entre la diminution du taux d'accumulation et la disparition de la zone convective pendant une déglaciation en lien avec le fait que la perméabilité du névé diminue lorsque le site est affecté par des précipitations neigeuses plus importantes. En effet, le taux d'accumulation plutôt que la température contrôle les processus de métamorphisme dans le névé (Courville et al., 2007). Cependant dans les zones de faible accumulation, les gradients de température en surface se développent et semblent affecter la taille des grains et la perméabilité du névé (Albert et al., 2004).

Afin d'examiner finement les liens entre  $\delta^{15}N$  et  $\delta D$ , des analyses à plus haute résolution de  $\delta^{15}N$  ont été entreprises sur la Terminaison II et le MIS 5 sur le forage EDC (Figure III.14 ; Landais et al., 2010a). 136 niveaux de profondeur ont été mesurés et permettent d'avoir au final une résolution temporelle inférieure à 400 ans sur cette période de temps. Sur la période de temps étudiée nous observons à nouveau une très forte similitude entre l'évolution du  $\delta D$  et du  $\delta^{15}N$  et qui se retrouve de la même manière entre le  $\delta^{15}N$  et la température de site reconstruite par Stenni et al. (2010). Pour la première fois, il est possible de mettre en évidence ce lien à une échelle de temps très fine : par exemple l'optimum de début de l'interglaciaire suivi ensuite d'un plateau se retrouve dans les deux paramètres. Ces résultats confortent l'idée que le  $\delta^{15}N$  puisse être utilisé comme un proxy climatique dans la phase gaz dans le forage EDC à l'échelle suborbitale. Ce profil va permettre par la suite une étude des déphasages  $CO_2$ -température au démarrage de la Terminaison II et son évolution le long de la déglaciation et pendant le dernier interglaciaire (Landais et al., 2010a).

A l'issue de l'étude de Dreyfus et al. (2010), la dynamique d'évolution de la zone diffusive semble être contrôlée par deux processus différents dans l'hypothèse que la zone non diffusive ne varie pas de manière significative entre période glaciaire et interglaciaire (dans la synthèse sur la structure des névés actuels de Landais et al. (2006a), l'épaisseur maximale calculée est de 13 m à Berkner Island).

- des processus de changement de la COD en fonction de la température et du taux d'accumulation en surface qui sont représentés par les modèles de densification de névé pour une large gamme de conditions de surface (partie 1),
- des processus de changement de la profondeur de la zone convective qui semblent gouvernés principalement par le taux d'accumulation. Ces processus gouvernent en particulier l'épaisseur de la zone diffusive pour les sites de Vostok et de Dome C.

Cependant, il n'est pas possible de généraliser les résultats de Dreyfus et al. (2010) à l'ensemble des névés antarctiques. En effet, Landais et al. (2006a) ont effectué des mesures de  $\delta^{15}N$  sur le forage effectué sur le site de EDML. Ce site est caractérisé par une accumulation intermédiaire (6.4 cm eq. glace  $an^{-1}$ ) entre celles qui prévalent au Groenland et sur les sites centraux du plateau Est-Antarctique. Une simple inspection visuelle de la relation  $\delta^{15}N$ - $\delta D$  sur la dernière déglaciation suggère que le lien étroit illustré à EDC n'est pas en place tout le long de la déglaciation dans le cas de EDML (Figure III.14) : la première phase de la déglaciation (19.2-14.9 ka) illustre une augmentation conjointe entre le  $\delta D$  et le  $\delta^{15}N$ . Ce lien étroit disparaît au début de l'ACR puisque l'on observe un découplage clair entre le  $\delta^{15}N$  qui se stabilise et le  $\delta D$  qui augmente à nouveau après l'ACR.

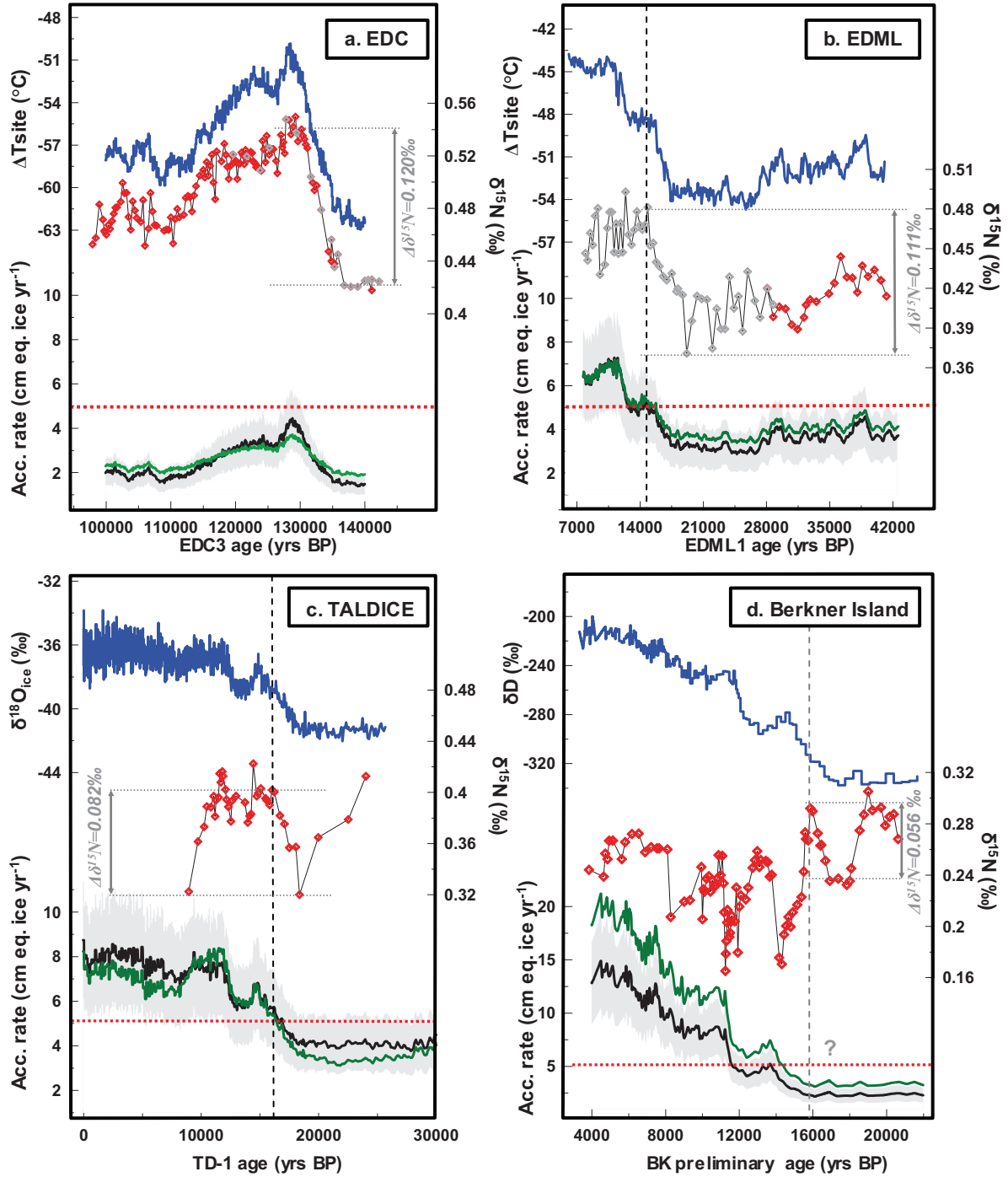
Les deux processus précédemment cités ne sont donc certainement pas contrôlés par le taux d'accumulation de façon linéaire. C'est dans ce cadre-là que nous avons entrepris de nouvelles mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  couvrant la dernière déglaciation sur la glace des forages TALDICE et Berkner Island (Chapitre I, Figure I.1). S'ils sont tous les deux caractérisés par des conditions climatiques de surface dites « intermédiaires », notre choix s'est porté sur ces sites car ils représentent toutefois deux cas d'étude bien distincts (Table III.4). En effet, le site de Talos Dome se situe dans le secteur de la mer de Ross à 250 km de l'Océan Austral et présente des caractéristiques de surface proches de celles de EDML (Table III.4). Le site côtier de Berkner Island se trouve à une altitude plus basse, 890 m seulement, au sommet du dôme sud de l'île de même nom en Mer de Weddell. Le site a subi un changement d'altitude estimé à 300-600 m entre le DMG et l'actuel (R. Mulvaney, D. Raynaud, comm. pers. ;). En plus de l'influence beaucoup plus côtière que le site de Talos Dome, liée à sa proximité à la mer ouverte (Table III.4), les changements de la configuration de la calotte ont certainement eu un impact sur les conditions climatiques auxquelles était exposé le site de forage en période glaciaire.

	Accumulation rate (cm ice eq. yr <sup>-1</sup> )			Temperature (°C)			Altitude (m)	distance from the coast (m)
	Present	20 kyr	References	Present	20 kyr	References		
<b>Berkner Island</b>	13	3	This study	-26	-44	This study	890	171
<b>TALDICE</b>	8.5	3.5	Stenni et al., submitted	-41	-52	This study	2315	250
<b>EDML</b>	6.4	3	Scenario 1, Loulergue et al., 2007	-44.5	-54	Stenni et al., 2010	2892	531

*Table III. 4. Present temperature and accumulation rate at Talos Dome, Kohnen Station and Berkner Island. Estimates of temperature and accumulation rate are given for LGM based on water isotopic profiles. Altitudes and distance (calculated by Masson-Delmotte et al., 2008 for EDML and Berkner Island, from Stenni et al., for Talos Dome) from the coast are indicated.*

### 2.3.2. Description des données acquises sur les forages TALDICE et de Berkner Island

40 niveaux de profondeur ont été analysés sur la glace de TALDICE, ce qui permet d'obtenir un profil en  $\delta^{15}\text{N}$  avec une résolution temporelle moyenne de 260 ans pour l'intervalle 8.9-18.4 ka. En raison de la faible résolution temporelle entre 18.4 ka et 24 ka, nous nous concentrons par la suite sur la déglaciation. Le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  montre une augmentation de 0.080‰ entre 18.3 ka et 16.2 ka parallèle à l'augmentation progressive des isotopes de l'eau (Figure III.14). Ceci implique une augmentation de la zone diffusive dans la première partie de la déglaciation. Cette variation est du même ordre de grandeur que les 0.100‰ mesurés sur la même période de temps à EDML (Landais et al., 2006a). Après l'ACR, la température ré-augmente à nouveau progressivement alors qu'aucune tendance claire ne se dégage du profil de  $\delta^{15}\text{N}$  mesuré sur TALDICE entre 11.5 et 16.2 ka. Toutefois, une certaine variabilité de l'ordre de 0.040‰ apparaît. Après 11.5 ka, le signal de  $\delta^{15}\text{N}$  décroît de 0.80‰ pendant ~2500 ans.



**Figure III.14.** Antarctic  $\delta^{15}\text{N}$  profiles over a deglaciation. *a.* EDC Terminaison II.  $T_{\text{site}}$  reconstruction (Stenni et al., 2010);  $\delta^{15}\text{N}$  (red: new measurements; grey: Dreyfus et al., 2010); accumulation rate from scenario 1 (black) and scenario 4 (green) used to construct EDC official gas age scale (Louergue et al., 2007). EDC3 ice age scale from Parrenin et al. (2007). *b.* EDML Terminaison I.  $T_{\text{site}}$  reconstruction (Stenni et al., 2010);  $\delta^{15}\text{N}$  (red: new measurements; grey: Dreyfus et al., 2001); accumulation rate from scenario 1 (black, Ruth et al., 2007) and scenario 3 (green) used to construct EDML official gas age scale (Louergue et al., 2007). EDML1 ice age scale from Ruth et al. (2010). *c.* TALDICE Terminaison I.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (Stenni et al., submitted),  $\delta^{15}\text{N}$  (this study); accumulation rate deduced from the isotopic profile after sea water and altitude correction (black; Stenni et al., submitted) and from the inverse glaciological model (green; Buiron et al., in prep.). TD1 age scale (Buiron et al., in prep.). *d.* Berkner Island Terminaison I.  $\delta\text{D}$  (R. Mulvaney, J.-M. Barnola, pers. com.).  $\delta^{15}\text{N}$  (this study). Accumulation rate deduced from  $\delta\text{D}$  profile after sea water correction and with surface accumulation



*rate ( $A_0$ ) of 13 cm ice eq yr<sup>-1</sup> (black) and with  $A_0$  of 18.5 cm ice eq. yr<sup>-1</sup> used to construct the preliminary age scale (J.-M. Barnola, pers. com.).*

*A  $\pm 30\%$  uncertainty based on the accumulation used in age models (except for Berkner island) is represented (black curve, light grey envelop). Dotted red line: Accumulation threshold determined based on EDML  $\delta^{15}\text{N}$  profile at 5 cm eq. ice yr<sup>-1</sup>. Dotted black lines at EDML and TALDICE indicate the end of the concurrent increase between  $\delta\text{D}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  over the deglaciation. A dotted grey line is indicated for the case of Berkner Island but is more speculative. Associated variations of  $\delta^{15}\text{N}$  are indicated in light grey.*

Le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  de Berkner Island a été obtenu en partie dans le cadre de notre stage de Master 2 puis de nouvelles mesures ont été effectuées pendant cette thèse. 105 niveaux de profondeurs ont bénéficié de mesures dupliquées (au minimum). Nous obtenons au final une résolution temporelle de 190 ans sur l'intervalle 4-21 ka. Aucune différence significative du niveau moyen ne se dégage entre période glaciaire et interglaciaire ; par contre des variations à l'échelle millénaire et d'amplitude de l'ordre de 0.100‰ sont identifiées pendant la déglaciation (Figure III.13). A partir de 8 ka, les valeurs de  $\delta^{15}\text{N}$  se stabilisent autour de 0.280‰.

En considérant qu'elles sont uniquement associées à un fractionnement d'origine gravitationnel, les amplitudes des variations en  $\delta^{15}\text{N}$  suggèrent des variations de l'épaisseur de la zone diffusive en quelques centaines d'années équivalentes à celles qui ont pu se produire à Dome C entre période glaciaire et interglaciaire (amplitude de 0.120‰). Par comparaison, l'effet thermique en lien avec les événements de DO produit des variations à l'échelle centennale de l'ordre de 0.130 à 0.150‰ (Goujon et al., 2003).

Les variations de  $\delta\text{D}$  montrent que les changements climatiques sont assez lents pendant la dernière déglaciation en Antarctique. De ce fait, le profil de  $\delta^{15}\text{N}$  est principalement le résultat d'un fractionnement gravitationnel et donc d'une variation de l'épaisseur de la zone non-diffusive. Ceci a été confirmé par quelques mesures de  $\delta^{40}\text{Ar}$  sur la déglaciation et sur la dernière période glaciaire (collaboration avec F. Mani, University of East Anglia) qui excluent un fractionnement isotopique d'origine thermique.

#### 2.3.3. Interprétation préliminaire et discussion

Nous discutons ici les profils obtenus en lien avec la variation du taux d'accumulation pendant la déglaciation nous basant sur les travaux de Dreyfus et al. (2010). La Figure III.14 reprend les estimations du taux d'accumulation pour chacun des sites. Pour le site de Talos Dome, la comparaison du profil d'accumulation déduit directement du  $\delta\text{D}$  (corrigé de la composition en  $\delta^{18}\text{O}$  de l'océan et des variations d'altitude) avec celui déduit du modèle glaciologique inverse utilisé pour la construction de l'échelle d'âge montre que la différence obtenue est au maximum de 27 ‰ autour de 22 ka pour la période de temps 0-30 ka. Ainsi dans le cas de TALDICE, il semble réaliste de considérer une incertitude sur le taux d'accumulation inférieure à 30% le long de la déglaciation. Ceci est également confirmé par l'accumulation déduite de manière indépendante via les profils de sulfates (Severi et al., 2010).

Dans le cas de Berkner Island, nous avons estimé la variation du taux d'accumulation en suivant la méthode décrite dans le paragraphe 1.2. Nous avons considéré une accumulation de surface de 13 cm eq. glace an<sup>-1</sup> et un facteur  $\beta$  égal à 0.0149 (Masson-Delmotte et al., 2008). Pour ce site, une estimation réaliste de l'accumulation passée est plus difficile en raison de sa localisation géographique. Les précipitations en zone côtière peuvent être reliées à des facteurs indépendants de la température tels que l'activité cyclonique ou l'étendue de la glace de mer (van



Ommen et al., 2004). De plus la morphologie du dôme a évolué pendant la déglaciation en lien avec les changements d'altitude et se traduit par une très large amplitude du  $\delta D$  ( $\sim 120\%$  de variation entre le glaciaire et l'interglaciaire d'après le  $\delta D$  de Berkner Island, R. Mulvaney ;  $\sim 45\%$  d'après du  $\delta D$  théorique déduit du  $\delta^{18}O$  pour TALDICE, Stenni et al., soumis). La modélisation et les mesures de teneur en air permettent d'estimer que la calotte de Berkner Island était plus épaisse au DMG de 350 à 500 m par rapport à l'Holocène (R. Mulvaney, D. Raynaud, comm. pers.). Enfin, pour pouvoir reproduire correctement la COD actuelle de Berkner Island, J.-M Barnola a dû imposer un taux d'accumulation en surface à l'actuel de  $18.5 \text{ cm eq. glace an}^{-1}$ , valeur supérieure à plus 30% de l'accumulation moderne (Figure III. 14).

Malgré les différentes incertitudes, il semble tout même raisonnable de considérer que les caractéristiques de surface des sites de Berkner Island comme de Talos Dome en période glaciaire sont comprises dans les intervalles où le modèle de densification de névé devrait être capable de représenter correctement l'évolution générale de la COD lors d'une transition glaciaire-interglaciaire (Table III. 4). Pourtant, les deux profils de  $\delta^{15}N$  ne montrent pas la diminution attendue par les modèles de névé lors de la dernière déglaciation (Landais et al., 2006a).

Nous observons une similitude dans la structure des profils mesurés sur les carottes de TALDICE et EDML. En effet, les deux sites enregistrent une augmentation du  $\delta^{15}N$  parallèle au  $\delta D$  pendant la première partie de la déglaciation puis un découplage clair entre le  $\delta^{15}N$  et le  $\delta D$  puisque le  $\delta^{15}N$  se stabilise ensuite autour d'un niveau moyen. Nous observons que le découplage  $\delta^{15}N$ - $\delta D$  est observé pour un même taux d'accumulation estimé à  $5 \pm 1.5 \text{ cm eq. glace an}^{-1}$ .

En dessous de ce seuil les évolutions de la COD et de la zone convective répondent toutes deux de manière directe aux changements du taux d'accumulation comme observé pour les sites centraux. Les variations d'accumulation sur ces derniers sont effectivement toujours en dessous de  $5 \text{ cm eq. glace an}^{-1}$  en période glaciaire comme en période interglaciaire (Figure III. 14). De plus, les études sur les névés actuels mettent en évidence un seuil autour de  $5 \text{ cm yr}^{-1}$  d'accumulation pour le développement d'une zone convective significative (exception faite du site de YM-85 ; Kawamura et al., 2006). Au dessus de ce seuil, alors que la COD doit continuer de répondre aux variations climatiques en surface de manière simple, l'épaisseur de la zone convective n'est peut-être plus gouvernée de façon linéaire par les changements d'accumulation. Soit d'autres processus rentrent en jeu, soit il est nécessaire d'évoquer des variations importantes de l'épaisseur de la zone non diffusive. Les résultats sur le site de YM85 (caractérisé par une accumulation de surface de  $15.5 \text{ cm eq. glace an}^{-1}$ ) suggèrent que l'exposition aux vents violents peut favoriser la mise en place d'une zone convective d'une dizaine de mètres.

L'idée qu'un effet de seuil dans l'accumulation gouverne la structure du névé permet également d'expliquer les variations du signal de  $\delta^{15}N$  à Berkner Island à partir de 14 ka. Cependant elle fonctionne plus difficilement pour l'intervalle de temps antérieur. Si entre 17.8 ka et 15.9 ka une augmentation de  $0.060\%$  parallèle à celle du  $\delta D$  est observée, nous observons en amont une variabilité inédite en Antarctique alors que le  $\delta D$  ne varie pas (Figure III. 14). Nous proposons ici trois hypothèses pouvant expliquer ce résultat surprenant :

(i) *variations de l'épaisseur de la zone non diffusive de façon décorrélée aux variations de  $\delta D$ .* Jusqu'à maintenant, nous avons tenu compte des variations de la zone convective et de la COD pour expliquer les variations d'épaisseur de la zone diffusive en faisant l'hypothèse d'une zone non diffusive qui ne varie pas. Cependant, une zone non-diffusive épaisse peut se développer en

lien avec la présence de couches imperméables à la base du névé. De telles couches imperméables ont été identifiées à la base du névé actuel du site de Berkner Island (R. Mulvaney, comm. pers.). Actuellement, le cycle saisonnier des températures de l'air à Berkner Island atteint des températures estivales moyennes de  $-9^{\circ}\text{C}$  et des températures hivernales de  $-36^{\circ}\text{C}$  (données météorologiques issues de la station AWS située sur le Dôme Sud de Berkner Island). Il n'y a cependant pas de couche de regel observée dans le névé actuel. Mais dans le cas d'un site côtier tel que Berkner Island, des couches imperméables peuvent être dues à la saisonnalité des précipitations : la couche de neige estivale est moins dense que la couche de neige hivernale. Ceci entraîne une densification non homogène en profondeur qui implique que le profil de densité classique utilisé dans les modèles ne correspond pas au profil de densité probablement plus bruité du névé de Berkner Island (Landaï et al., 2006a). Des mesures de teneur en air sur le site de Law Dome ont permis de mettre en évidence de telles variations de densité liées à la saisonnalité des précipitations (Martinerie et al., 1992 ; Delmotte et al., 1999). Ce type de processus pourrait expliquer la difficulté à modéliser la COD dès l'Holocène (J.-M. Barnola, comm. pers.). Est ce que ce type de processus lié à un fort contraste été/hiver existait en période glaciaire à Berkner Island ? Sur la base des estimations des conditions climatiques de surface via le profil isotopique, ceci semble peu probable (Table III.14) cependant ces estimations sont discutables (cf. point (iii)). Nous avons actuellement très peu d'informations sur la zone non diffusive mais Landaï et al. (2006) ont montré qu'elle ne semble pas dépasser 13 m pour les sites actuels étudiés.

**(ii)** *variations de l'intensité des vents qui influencent l'épaisseur de la zone convective indépendamment des variations du taux d'accumulation déduites du  $\delta D$*  (Kawamura et al., 2006). Le signal en poussières de Berkner Island (Debret, 2008) ne montre aucune anomalie qui pourrait sous entendre un changement de régime particulier des vents entre glaciaire et interglaciaire. Peu d'informations sont disponibles à l'heure actuelle pour discuter d'avantage cette hypothèse.

**(iii)** *variations du taux d'accumulation indépendamment du profil de  $\delta D$* . Un découplage entre les variations de température et d'accumulation a été montré pendant l'Holocène pour les sites de Law Dome (van Ommen et al., 2004) et Taylor Dome (Monnin et al., 2004). De tels découplages pour des sites côtiers ne sont pas surprenants puisque les précipitations ne dépendent pas uniquement de la pression de vapeur saturante. En effet actuellement les précipitations sont intermittentes pour les zones centrales alors que l'intensité cyclonique qui prévaut sur la côte engendre des cumuls liés à des événements synoptiques plus importants et des effets d'érosion par le vent entraînant des remaniements de surface (Bromwich, 1988 ; Frezzotti et al., 2004). Pour ces sites, le transport des masses d'air influence certainement plus que la température la quantité de précipitation (Bromwich, 1988 ; van Ommen et al., 2004 ; Magand et al. 2004). Cela signifie que le lien entre les isotopes de l'eau et l'accumulation n'est plus direct. La synthèse effectuée par Masson-Delmotte et al. (2008) montre d'ailleurs que la relation isotopes-température pour des sites d'altitude inférieure à  $\sim 2500$  m ne peut pas être décrite simplement via une loi exponentielle (Figure III.4). Nous privilégions ici cette hypothèse. Pour déterminer si le taux d'accumulation contrôle les variations d'épaisseur de la zone diffusive via la COD et l'épaisseur de la zone convective en glaciaire à Berkner Island, il sera nécessaire d'obtenir des estimations des variations d'accumulation indépendamment du profil isotopique de la glace (e.g. mesures de chimie).

### 2.3.4. Synthèse

Les évolutions de  $\delta^{15}\text{N}$  au cours de la dernière déglaciation à Talos Dome et Berkner Island apportent des éléments nouveaux pour avancer dans la caractérisation de la structure des névés antarctiques et en particulier sur la dynamique de la zone diffusive pendant la dernière transition climatique majeure. L'étude conjointe des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  mesurés sur EDML et TALDICE met en évidence l'existence d'un seuil en accumulation ( $5 \pm 1.5$  cm eq. glace  $\text{an}^{-1}$ ) au delà duquel une relation simple entre les paramètres de surface, la COD et l'épaisseur de la zone convective disparaît, en contrast avec celle observée pour les sites centraux. D'autres influences prennent certainement le relais (e.g. le vent, Kawamura et al., 2006). La particularité géographique du site et l'influence océanique confèrent au site de Berkner Island des conditions climatiques de surface particulières qui seront fortement influencées par des processus qui ne sont pas reliés de manière simple à la température du site (influence du transport des masses d'eau depuis l'océan comme source de précipitation, remaniement de la neige en surface en lien avec la topographie et les régimes de vent). Quels sont les impacts de ces processus sur la structure du névé ? Est ce que le  $\delta\text{D}$  de Berkner Island est un marqueur univoque de la température pour ce site côtier ?

### 2.3.5. Perspectives

- Les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  sur Berkner Island couvrant la déglaciation ont été terminées très récemment et méritent une étude plus approfondie. En parallèle de notre travail, F. Mani a effectué un travail focalisé sur la dernière période glaciaire et propose ainsi des mesures à très haute résolution pendant le MIS 3 (Mani et al., 2010).
- Il est nécessaire d'estimer le taux d'accumulation indépendamment du profil isotopique de la glace. Des mesures de chimie sur la glace de Berkner Island pourraient potentiellement apporter des informations sur l'accumulation passée à ce site.
- Les programmes de forage menés sur la côte d'Antarctique de l'Ouest par le British Antarctic Survey (en association avec le LGGE) offrent la possibilité d'acquérir de nouvelles informations sur les processus de surface et la structure des névés actuels en région côtière (e.g. le forage de James Ross Island). Les mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  sur ces nouveaux (et futur) sites permettront d'avancer dans la compréhension de la dynamique passée des névés en Antarctique.

### *Conclusions sur la dynamique des névés antarctiques*

A la suite des résultats successifs obtenus au cours des thèses de N. Caillon, A. Landais et G. Dreyfus, nous montrons l'apport des isotopes de l'air sur la dynamique des névés antarctiques pendant la dernière transition climatique majeure.

En effectuant une mesure conjointe des isotopes du krypton et de l'azote, nous apportons la preuve directe de l'existence de zones convectives épaisses en période glaciaire à Dome C. Ces résultats renforcent l'interprétation du  $\delta^{15}\text{N}$  comme marqueur du climat local dans la phase gaz, permettant de déterminer la relation de phase entre variations de la teneur atmosphérique en  $\text{CO}_2$  et température pendant une déglaciation. De plus, cette étude bénéficiera des nouvelles mesures de  $\delta^{15}\text{N}$  à haute résolution effectuées sur la Terminaison II. Nous sommes moins affirmatifs quant aux résultats obtenus sur le site de EDML mais ils suggèrent qu'une zone convective ait pu se développer en période glaciaire.

De plus, nous avons mené deux études originales sur les forages TALDICE et de Berkner Island. Les nouveaux profils de  $\delta^{15}\text{N}$  présentés associés aux travaux antérieurs de Landais et al. (2006) montrent que la structure du névé est gouvernée majoritairement par l'accumulation de surface jusqu'à un seuil évalué à  $5 \pm 1.5$  cm eq. glace  $\text{an}^{-1}$  pour les sites de EDML et de Talos Dome. La variabilité identifiée sur le site de Berkner Island en période glaciaire remet en cause une relation simple avec le  $\delta\text{D}$ . Pour ce site côtier, nous sommes limités par les incertitudes sur les variations passées du taux d'accumulation. En effet, nous l'estimons via le profil isotopique mesuré dans la glace sans tenir compte des facteurs indépendants qui peuvent également l'affecter.

La dynamique de la zone diffusive qui gouverne les variations de  $\delta^{15}\text{N}$  enregistrées dans le forage de Berkner Island reste incomprise à l'issue de ce travail. Il est également nécessaire d'aller plus loin dans l'interprétation des profils de  $\delta^{15}\text{N}$  des sites de EDML et de TALDICE mesurés pour des taux d'accumulation supérieurs à notre valeur seuil. L'obtention de profils de  $\delta^{15}\text{N}$  sur la dernière déglaciation pour d'autres sites de forage antarctiques permettrait de discuter de la pertinence de ce seuil et s'il est possible de le généraliser.

Les résultats de Kawamura et al. (2006) sur le site de YM85 suggèrent qu'une convection profonde peut se développer sur un site qui possède un taux d'accumulation élevé. Il est nécessaire d'approfondir la physique des processus qui la gouverne. Cela nécessite de déployer pour tous les sites de forages présents et futurs des études sur les caractéristiques physiques de la neige et du névé (mesure de la densité, de la perméabilité, tailles et structure des grains ; e.g. Albert et al., 2004) et en particulier de mieux caractériser la sensibilité de la perméabilité du névé aux conditions de surface puisqu'elle influence la présence d'une zone convective. En considérant ces paramètres structuraux et en représentant les processus physiques de diffusion des gaz dans les modèles de névé, il sera possible de s'affranchir des relations empiriques utilisées actuellement, et de mieux caractériser et comprendre la limite entre la zone convective et la zone diffusive.

**Chapitre IV.**  
**Contraintes chronologiques sur les carottes de glace polaires**



*Ice cores relaxing in the core buffer (NEEM, 2009 ; Source : [www.neem.ku.dk](http://www.neem.ku.dk), Sune Rasmussen)*





### ***Introduction***

L'importance de la datation des archives glaciaires peut être illustrée avec la datation de GISP2 (Grootes et Suiver, 1993) : l'analyse de l'enregistrement isotopique sur cette datation a amené les auteurs à proposer l'existence d'une cyclicité à 1500 ans pour les événements de DO. Pourtant cette cyclicité n'a pas été retrouvée clairement dans le forage de NorthGRIP et fait l'objet de débats, encore aujourd'hui (e.g. Schulz, 2002a ; Ditlevsen et al., 2007). La datation des archives glaciaires est donc une étape incontournable pour proposer une interprétation correcte des enregistrements mais qui reste difficile. En effet, l'utilisation de méthodes radiochronologiques sur les carottes de glace démarre tout juste mais ne s'applique pas encore de manière routinière (e.g. datation Argon/Argon sur les téphras de Mt Berlin, Dunbar et al., 2008 ; datation au Carbone 14, Jenk et al., 2009 ; utilisation des séries de l'Uranium, Aciego et al., 2010). En l'absence de contraintes absolues continues, le type de datation doit être adapté à la problématique posée : l'étude du lien entre changements orbitaux et changement climatique lors des transitions entre périodes glaciaires et périodes interglaciaires nécessite une datation absolue (Henderson and Slowey, 2000 ; Kawamura et al., 2007b). Par contre, des datations relatives suffisent lorsque l'on s'intéresse à l'enchaînement des événements climatiques enregistrés dans différents forages (e.g. Blunier et al., 1998) et à la relation température/CO<sub>2</sub> (e.g. Monnin et al., 2001).

Enfin, les carottes de glace nécessitent **(i)** une datation pour la glace et **(ii)** une datation pour le gaz en passant par le biais de modèle de densification du névé pour estimer le  $\Delta_{age}$ . Dans ce chapitre, nous décrirons les méthodes de datation existantes en portant une attention particulière sur la datation par ajustement orbital et la synchronisation interhémisphérique des enregistrements polaires. Nous présenterons ensuite des résultats nouveaux sur les carottes EPICA et celle de NorthGRIP relatifs à ces deux méthodes. Nous discuterons tout d'abord le potentiel du rapport O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> comme outil pour une future datation orbitale de l'enregistrement EDC. Puis, nous présenterons sous forme d'un article publié dans la revue *Quaternary Science Reviews*, une synchronisation de l'enregistrement de NorthGRIP avec l'enregistrement d'EDML entre 75 et 123 ka en utilisant le  $\delta^{18}O_{atm}$  et le CH<sub>4</sub> mesurés dans la phase gaz.

## **1. La datation des carottes de glace**

### **1.1. Les différentes méthodes de datation**

Nous faisons ici une synthèse des informations chronologiques absolues et relatives disponibles ainsi que des différentes stratégies de datation développées dans le but d'obtenir des chronologies précises en combinant et optimisant ces différents marqueurs et outils.

#### **1.1.1. Marqueurs chronologiques absolus**

*Le comptage des couches annuelles* est possible pour les sites bénéficiant d'un taux fort taux d'accumulation (10-20 cm eq. glace an<sup>-1</sup>). La méthode repose sur la visualisation des couches saisonnières et sur la mesure de paramètres qui présentent des variations saisonnières marquées. Au Groenland, la première chronologie stratigraphique a été effectuée à Dye 3 (Hammer et al., 1986) et depuis, les forages groenlandais ont bénéficié de ce type de datation absolue pour des périodes de temps remontant jusqu'à 110 ka pour GISP2 (Meese et al., 1997) et

60 ka pour GRIP (Hammer et al., 1997). La carotte de NorthGRIP bénéficie de la chronologie de référence « Greenland Ice Core Chronology 2005 » (GICC05) construite par comptage de couches annuelles et comparaison de différents marqueurs stratigraphiques entre plusieurs forages (Dye 3, GRIP, NorthGRIP, Svensson et al., 2008). Pour le moment, GICC05 couvre les 60 000 dernières années avec une incertitude sur les âges absolus de 100 ans à 12 ka et de moins de 1300 ans sur l'ensemble de l'enregistrement après comparaison avec les enregistrements stalagmitiques datés par méthode radiochronologique (Wang et al., 2001). Elle pourra être prolongée au-delà puisque les modèles d'écoulement de la glace permettent d'estimer que l'épaisseur des couches annuelles à NorthGRIP est de l'ordre de 1.1 cm à 2900 m (~105 ka) en raison des processus de fonte basale qui réduisent le taux d'amincissement (NorthGRIP c. m., 2004 ; Thèse de M. Windstrup, Université de Copenhague). En Antarctique, la partie supérieure de certains forages côtiers présente des couches annuelles identifiables (e.g. Berkner Island, Mulvaney et al., 2000). Une datation stratigraphique a ainsi été réalisée pour la carotte de Byrd (Antarctique de l'Ouest) et remontant jusqu'au DMG (Hammer et al., 1994). Cette méthode devrait également être applicable au moins jusqu'à 40 ka sur le forage américain en cours sur le site de WAIS (pour « West Antarctic Ice Sheet Divide », Conway et al., 2005). Par contre, les faibles taux de précipitation et le fort remaniement par le vent de la neige de surface empêchent l'identification de couches annuelles pour les forages des sites antarctiques centraux (e.g. Ekaykin et al., 2002).

*La reconnaissance d'horizons repères* dans les carottes de glace apporte des contraintes chronologiques absolues ponctuelles le long du forage :

- des éruptions volcaniques importantes ont eu lieu au cours du dernier millier d'années et sont bien documentées et datées via des méthodes radiochronologiques (e.g. l'éruption du Mt Berlin à  $92.1 \pm 0.9$  ka ; Dunbar et al., 2008 ; Mont Moulton à  $135.6 \pm 0.9$  ka, McIntosh and Dunbar, 2004). Selon l'extension des éruptions volcaniques, ces couches de cendre peuvent se retrouver et être identifiées dans les carottes de glace. On dispose ainsi de points de contrôle sur la chronologie du forage à une profondeur donnée. La téphrochronologie utilise aussi la composition élémentaire et la signature géochimique des téphras retrouvés dans les carottes de glace pour corrélérer les carottes de glaces d'un même hémisphère (e.g. Udisti et al., 2004).
- des variations du champ magnétique terrestre et de l'intensité du rayonnement cosmique dans l'atmosphère produisent des anomalies dans la concentration des isotopes cosmogéniques du Béryllium 10 ( $^{10}\text{Be}$ ) dans les précipitations neigeuses. La mesure du  $^{10}\text{Be}$  présent dans la glace peut ainsi apporter des points de calage absolu. En raison d'un rapport signal sur bruit important, la concentration en  $^{10}\text{Be}$  est uniquement utilisée de manière ponctuelle lorsqu'une excursion du champ magnétique est bien marquée. L'événement du Laschamp daté à  $40.4 \pm 2$  ka (Guillou et al., 2004) a été identifié comme formant une structure en double pic dans les enregistrements de  $^{10}\text{Be}$  de GRIP (Yiou et al., 1997), de Vostok (Petit et al., 1999) et de EDC (Raisbeck et al., 2007). L'inversion magnétique de Brunhes-Matuyama (780 ka, Raisbeck et al., 2006) représente le marqueur d'âge le plus ancien pour contraindre la datation EDC3 du forage EDC (Parrenin et al., 2007a).

### **1.1.2. Corrélation avec un enregistrement paléoclimatique daté**

Certains forages profonds ont été corrélés avec d'autres archives paléoclimatiques comme les archives sédimentaires marines ou les spéléothèmes (Sowers et al., 1993 ; Shackleton et al., 2004). Cette archive continentale est particulièrement intéressante puisqu'elle enregistre la variabilité climatique rapide de la dernière période glaciaire et peut être datée de manière absolue par la méthode radiochronologique Uranium-Thorium (e.g. Genty et al., 2003 ; Wang et al., 2001, 2008 ; Cheng et al., 2009). La datation GICC05 sur les derniers 60 ka (Svensson et al., 2008) est en accord avec les datations absolues des enregistrements stalagmitiques des grottes de Hulu en Chine (Chine, Wang et al., 2001) et de Sofular en Turquie (Fleitmann et al., 2009) dans une marge de 800 ans. Ce type de comparaison repose cependant sur l'hypothèse forte que les événements climatiques observés dans les carottes de glace et les enregistrements stalagmitiques sont synchrones. La signature très locale de la composition isotopique mesurée dans la grotte de Devis Hole a engendré une datation du forage de Vostok incohérente au moment des déglaciations par rapport à la datation originelle (Landwehr and Winograd, 2001). De plus, des études récentes montrent que si les enregistrements isotopiques issus des spéléothèmes sont plutôt marqués par une variabilité rapide type « Groenland », l'influence via la circulation atmosphérique des variations climatiques plus lentes enregistrées dans l'hémisphère sud ne peut être exclue (An, 2000 ; Rohling et al., 2009).

### **1.1.3. Datation via la modélisation de l'écoulement glaciologique**

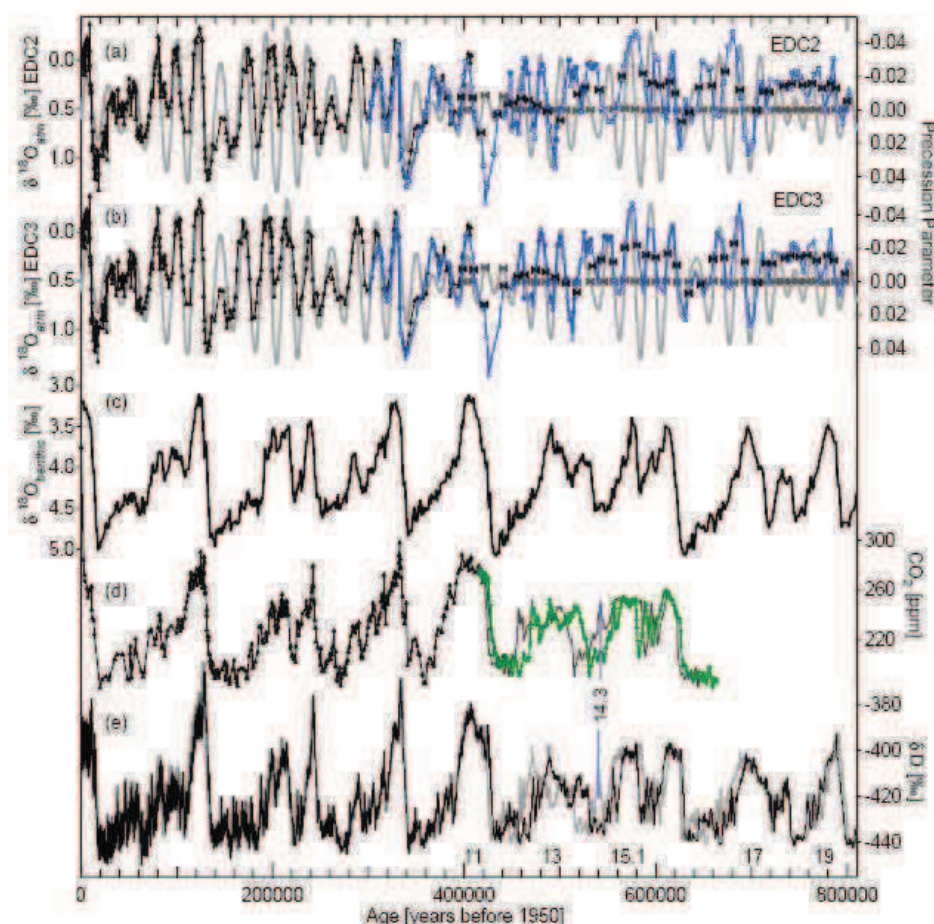
Dans le Chapitre III, nous avons présenté et décrit les modèles de densification de névé utilisés pour estimer le  $\Delta$ age dans les carottes de glace. Ils sont utilisés de concert avec les modèles d'écoulement de la glace qui permettent d'établir une échelle d'âge glace. Ces derniers sont des modèles mécaniques qui décrivent le trajet suivi par une particule de glace le long du forage pour en déduire ensuite un âge. Ces modèles glaciologiques nécessitent la connaissance de l'évolution passée du taux d'accumulation, de la température de surface et de l'épaisseur de la calotte qui va dicter l'amincissement des couches à mesure qu'elles s'enfoncent en profondeur. Basée sur des équations physiques, l'épaisseur des couches annuelles et par conséquent la durée des événements climatiques est évaluée de manière réaliste. Cependant, certains paramètres méconnus, tels que la fusion basale, le glissement à la base de la calotte ou la relation entre composition isotopique de la glace et accumulation de la neige, induisent des dérives importantes dans l'âge absolu et expliquent le fait que, utilisés seuls, les modèles glaciologiques sont entachés par d'une incertitude importante (erreur sur l'âge calculé de l'ordre de 10%, Lorius et al., 1985; Ritz, 1992).

### **1.1.4. Datation par calage orbital**

La datation par ajustement orbital (« orbital tuning » en anglais) a été largement exploitée afin d'obtenir des chronologies pour les enregistrements de sédiments marins sur les longues échelles de temps (e.g. Imbrie et al., 1984 ; Martinson et al., 1987 ; Lisieki et Raymo, 2005). Classiquement, cette méthode consiste à maximiser la corrélation entre une série climatique portant la signature d'un ou plusieurs paramètres orbitaux et une courbe d'insolation déduite de la mécanique céleste (Laskar et al., 2004 ; par exemple, l'insolation d'été à 65°N). Elle repose sur

l'hypothèse d'une phase constante au cours du temps entre la variable climatique étudiée et l'insolation.

Ainsi, Waelbroeck et al. (1995) ont été les premiers à dater un enregistrement glaciaire via cette méthode et proposer une datation de la carotte de Vostok par ajustement orbital du signal de  $\delta D$  mesuré dans la glace. En effet, son analyse spectrale a révélé le lien étroit entre les variations de la température de surface en Antarctique et les variations de l'insolation d'été à 65°N (Jouzel et al., 1987). Ceci leur permet d'examiner les relations de phase existantes entre les enregistrements climatiques des carottes de l'Océan Austral et la température de l'air au-dessus de l'Antarctique pour les 250 000 dernières années. Cette datation a ensuite été prolongée jusqu'à 400 000 ans via le  $\delta^{18}O_{atm}$  cette fois, qui présente également des variations bien marquées dans les fréquences orbitales (Petit et al., 1999 ; Figure IV.1).



**Figure IV.1.** Orbital and climatic profiles since 800 ka: a.  $\delta^{18}O_{atm}$  records from Vostok (triangles; Petit et al., 1999) on the FGT1 timescale (Parrenin et al., 2004) and EDC in blue (open squares LSCE, filled squares UNIBE) on the EDC2 timescale (EPICA community members, 2004), and the precession parameter shifted younger by 5 kyr (Laskar et al., 2004); b. as in a. but with Vostok and EDC  $\delta^{18}O_{atm}$  plotted on the new EDC3 tuned timescale (Dreyfus et al., 2007; Parrenin et al., 2007a); c. LR04 marine benthic stack on its own timescale (Lisiecki and Raymo, 2005); d.  $CO_2$  record from Vostok (triangles; Petit et al., 1999) and EDC (Siegenthaler et al., 2005) on EDC2 (grey) and EDC3 (green crosses); e. EDC deuterium on EDC2 (light grey) and EDC3 (black). Bow-ties on the precession and  $\delta^{18}O_{atm}$  profiles represent the age control points used in determining the optimised chronology. From Dreyfus et al. (2007).

Récemment, l'utilisation du  $\delta^{18}O_{atm}$  mesuré à EDC a permis de mettre en évidence un comportement complexe de l'écoulement de la glace au fond du forage lié, aux irrégularités du



socle (Dreyfus et al., 2007). Par ajustement orbital du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sur l'indice de précession, les auteurs dérivent de nouveaux marqueurs d'âge permettant de décrire de manière plus réaliste l'écoulement à Dome C par rapport à l'écoulement lisse prescrit pour construire la datation EDC2 (EPICA c. m., 2004). Ils permettent ainsi d'améliorer la datation au fond du forage (EDC3, Parrenin et al., 2007a; Figure IV.1).

Ce type de datation a l'avantage de s'appliquer sur toute la longueur de la carotte de glace mais l'incertitude sur l'âge absolu reste importante (de l'ordre de 6 ka pour EDC3, Parrenin et al., 2007a) car **(i)** les mécanismes exacts liant le paramètre choisi et la courbe d'insolation restent qualitatifs et imprécis : la relation de phase entre les variations d'insolation et le paramètre climatique choisi est supposée constante (une phase de  $5.8 \pm 1.6$  kyr est observée sur la dernière déglaciation entre le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et l'indice de précession (Dreyfus et al., 2007), produite par le cycle de l'oxygène via la biosphère terrestre et océanique) sur le long de la carotte or ceci est susceptible de changer dans le temps (Jouzel et al., 2002) **(ii)** un paramètre tel que le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  étant mesuré dans la phase gaz, la datation finale de la glace sera entachée une incertitude additionnelle liée à l'estimation du  $\Delta\text{age}$ . Enfin, par définition même, la datation par calage orbital empêche de discuter le lien entre le paramètre climatique choisi et les paramètres orbitaux. Par exemple, les études discutant la théorie de Milankovitch quant au rôle de l'insolation d'été à  $65^\circ\text{N}$  dans le déclenchement des transitions glaciaires et interglaciaires se voient limitées aux terminaisons les plus récentes qui sont les mieux contraintes chronologiquement et ce, indépendamment d'un paramètre orbital (e.g. Henderson and Slowey, 2000 ; Alley et al., 2002).

Ces dernières années ont vu l'émergence de deux nouveaux marqueurs mesurés dans l'air piégé dans la glace. Ils semblent prometteurs pour offrir des datations par calage orbital puisqu'ils présentent l'avantage d'un lien direct avec les variations d'insolation locale et donc un calage direct sur la cible orbital et dont l'origine est physique et non climatique comparée au  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  ou au méthane :

- les mesures de teneur en air effectuées sur 400 000 ans sur la carotte de Dome C montrent une forte corrélation avec les changements d'insolation intégrés sur la période estivale (Raynaud et al., 2007). La teneur en air a d'ores et déjà permis de déterminer des points de calages utilisés dans la construction de la datation EDC3 entre 0 et 440 ka (Parrenin et al., 2007a).
- Le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  peut également être relié à l'insolation locale d'été d'après les mesures effectuées à Vostok (Bender, 2002 ; Suwa and Bender, 2008a), à GISP2 (Suwa and Bender, 2008b) et à Dome F (Kawamura et al., 2007b). Il a permis de construire des datations couvrant l'intervalle de temps 80-400 ka. Sur la base de cette nouvelle datation orbitale, l'étude de la relation de phase entre l'insolation d'été à  $65^\circ\text{N}$  et des variations de température en Antarctique (représentées par les variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  de Dome F) laisse entendre que la théorie de Milankovitch s'applique au moins sur les quatre dernières transitions climatiques (Kawamura et al., 2007b).

Ces deux marqueurs ne présentent a priori pas de déphasage avec le paramètre orbital sur lesquels ils sont calés. Cependant, une limite majeure à leur utilisation réside dans le fait que les processus physiques qui lient l'insolation et les deux traceurs restent mal connus. Le rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  sera plus détaillé par la suite car il fait l'objet d'une étude présentée dans la partie 2 de ce chapitre.

## 1.2. Synchronisation des enregistrements glaciaires

### 1.2.1. Corrélation hémisphérique

- Les sources de poussières étant différentes dans chaque hémisphère, ce signal ne permet des synchronisations qu'au sein d'un même hémisphère. En Antarctique, les poussières proviennent principalement de la Patagonie (Grousset et al., 1992) et les signaux mesurés à la fois sur Vostok et EDC ont permis de proposer une datation commune entre les deux enregistrements (Delmonte et al., 2004). En cas d'éruptions majeures, les couches de cendres volcaniques peuvent être enregistrées dans plusieurs forages relativement proches. Elles sont identifiées grâce à leur signature chimique caractéristique (Ruth et al., 2007; Severi et al., 2007).

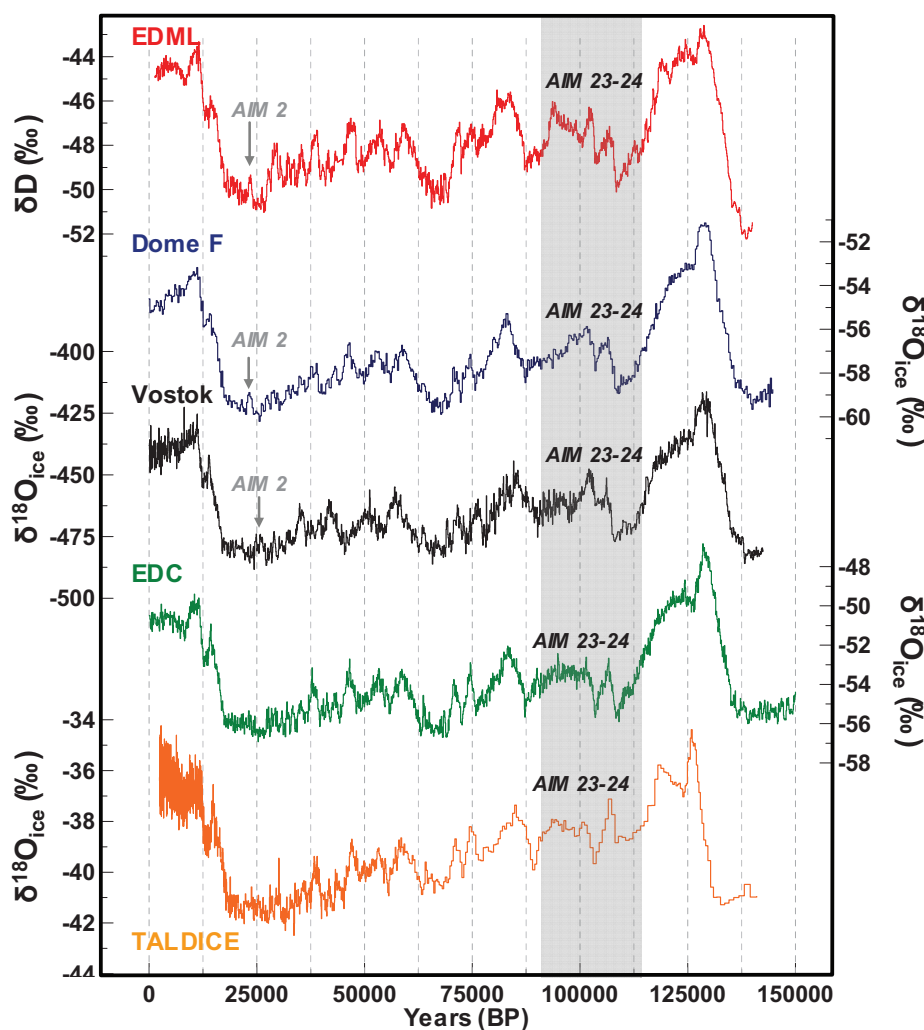


Figure IV.2. Water isotopic records from deep Antarctic ice cores, Vostok (on GT4 timescale, Petit et al., 1999), Dome F (Kawamura et al., 2007b), EDC and EDML (Stenni et al., 2010), TALDICE (Stenni et al., submitted). Those four records are displayed on EDC3 timescale (Parrenin et al., 2007a, Ruth et al., 2007, Stenni et al., submitted; Buiron et al., in prep.). Grey arrows indicate AIM 2 observed in Vostok, EDML and Dome F ice cores. The grey band highlights the different shapes of the sequence of AIM 23-24 as recorded in the 5 ice cores.

- Les signaux isotopiques mesurés dans la glace ( $\delta^{18}\text{O}$  ou  $\delta\text{D}$ ) entre différents forages d'une même calotte polaire montrent de fortes similitudes suggérant une évolution synchrone. D'une part, les changements abrupts de température sur les séquences des événements de DO sont



identifiés dans plusieurs forages groenlandais jusqu'à 100 ka et fournissent des marqueurs d'âge pour corréler les carottes de glace entre elles (e.g. Johnsen et al., 2001). D'autre part, les enregistrements antarctiques de  $\delta^{18}\text{O}$  (ou  $\delta\text{D}$ ) montrent une bonne corrélation à l'échelle des cycles glaciaire-interglaciaire (Watanabe et al., 2003 ; Figure IV.2). En particulier, ils enregistrent tous les événements millénaires antarctiques (AIM ; EPICA c. m., 2006 ; Stenni et al., 2010). Ainsi des points de calage ont été déterminés entre les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  mesurés sur les forages de EDC et de TALDICE pour construire la datation de ce dernier entre 159 et 280 ka (Buiron et al., in prep.). Toutefois des différences régionales sont identifiées à ces échelles millénaires, liées probablement aux différentes régions source des précipitations (Stenni et al., 2010), à des variations climatiques locales et ainsi qu'aux variations d'altitude du site de forage ou à l'origine de la glace (Huybrechts et al., 2007 ; Masson-Delmotte et al., in prep.). Ces différences sont visibles en particulier lors de la dernière entrée en glaciation (~125-110 ka), ou encore dans la forme de certains AIM tels que la séquence 23-24. De même les enregistrements de Dome F et EDML enregistrent l'AIM 2 alors que celui-ci n'est pas visible dans les carottes de EDC et TALDICE (Figure IV.2). La corrélation hémisphérique via les enregistrements isotopiques de la glace ne permet donc pas de discuter à l'échelle millénaire et sub-millénaire les séquences d'événements climatiques.

### 1.2.2. Corrélation interhémisphérique

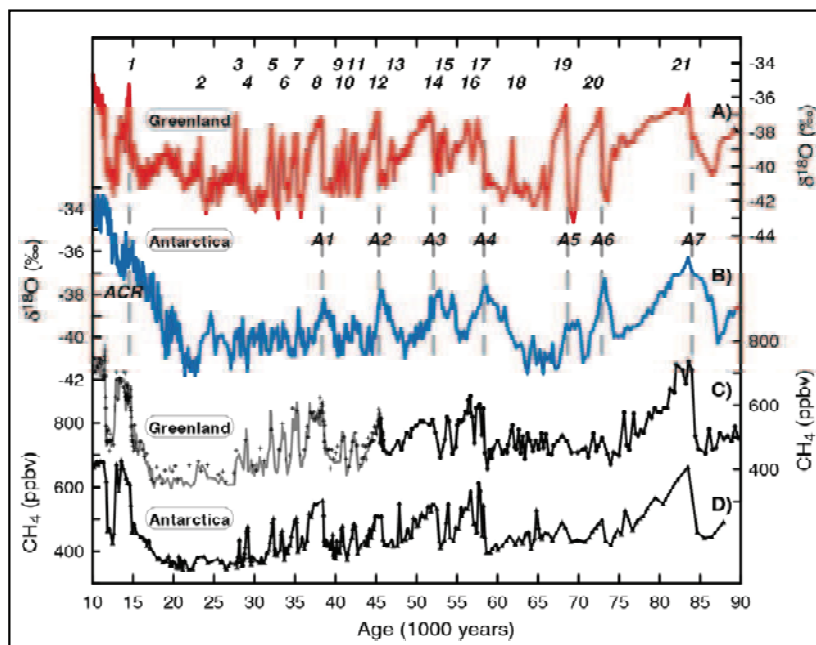
La comparaison des variations climatiques enregistrées aux deux pôles nécessite de mettre en place un cadre chronologique commun. Les mesures de  $^{10}\text{Be}$  apportent un calage ponctuel correspondant à l'événement de Laschamp (Raisbeck et al., 2007) mais le faible rapport signal sur bruit des enregistrements empêche une synchronisation continue. De plus, les paramètres décrits dans le paragraphe précédent ne peuvent pas être utilisés puisqu'ils ont généralement une signature locale : les forages antarctiques n'enregistrent pas les événements rapides de DO (caractérisés par une augmentation de 4 à 6 ‰ du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  en quelques décennies ; NorthGRIP c. m., 2004) mais montrent plutôt des réchauffements plus lents et de plus faible amplitude (augmentation de 3 à 4 ‰ du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  sur 800 à 2000 ans, EPICA c.m., 2006). Une seule étude a utilisé la téphrochronologie en se basant sur une couche de cendres observée à la fois dans l'enregistrement de GISP2 et de South Pole (Palais et al., 1992) mais ce type d'étude est limité par l'extension géographique des éruptions volcaniques.

L'air piégé dans la glace renferme des informations essentielles sur la composition atmosphérique passée et les traceurs atmosphériques globaux mesurés, i.e.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , sont caractérisés par des temps de résidence dans l'atmosphère supérieur au temps de mélange inter-hémisphérique. Ils constituent tous potentiellement des outils de synchronisation inter-hémisphérique. Cependant, le  $\text{N}_2\text{O}$  montre des artefacts sporadiques en particulier dans la glace froide et riche en poussières (Sowers, 2001), ce qui ne permet pas son utilisation en période glaciaire. Alors qu'il peut être utilisé dans le cadre de synchronisation des enregistrements antarctiques (Monnin et al., 2004), l'utilisation du  $\text{CO}_2$  au Groenland s'avère impossible en raison d'une production in situ affectant la glace à cause de sa forte teneur en carbonates (dix fois plus élevée qu'en Antarctique ; Anklin et al., 1995).

Le  $\text{CH}_4$  a l'avantage de présenter de fortes variations temporelles au cours de la dernière déglaciation (e.g. Steig et al., 1998) et en lien avec les événements de DO de la dernière période glaciaire (e.g. EPICA c. m., 2006). Il fournit ainsi des contraintes stratigraphiques nombreuses et

précises et pour les périodes de temps citées et la précision des corrélations via les enregistrements de  $\text{CH}_4$ , se verra limitée uniquement par la résolution temporelle des enregistrements utilisés (pour une estimation précise de chaque incertitude : Blunier et al., 2007). Toutefois, ce traceur atmosphérique possède quelques limites :

- pendant les périodes de maximum relatif de l'indice de précession (i.e. 60-75 ka, qui correspond à la séquence d'événements de DO 18-19-20), les variations de méthane sont de plus faible amplitude que lors de périodes de minimum relatif (i.e. 95-110 ka équivalent au DO 24 ; Flückiger et al., 2004) (Figure IV.3). Pendant ces intervalles de temps, des mesures à très haute résolution sont nécessaires à la fois dans les enregistrements groenlandais et antarctiques pour identifier chaque pic. Il devient également difficile de définir des points de calage pour des périodes de temps qui ne présentent pas d'événements rapides, i.e. pendant le DMG (~18-28 ka) et/ou qui présentent des variations lentes de méthane, i.e. l'entrée en glaciation (~123-116 ka). En effet, un simple ajustement des deux courbes n'est pas possible en raison du gradient interhémisphérique (Dällenbach et al., 2000).



**Figure IV.3.**  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $\text{CH}_4$  data from Greenland and Antarctica on the GISP2 timescale. In 1998, Blunier et al. published a pioneer work on the synchronisation of polar records based on  $\text{CH}_4$  record synchronisation back to 50 ka. This study was extended back to 90 ka by Blunier and Brook (2001). These works allow a precise description of climatic sequence of events at millennial-scale in Antarctic and Greenland over the last glacial period.

- Les amplitudes de variation de méthane en Antarctique sont plus faibles que celles mesurées au Groenland dû au gradient interhémisphérique et à l'atténuation du signal liée à la diffusion moléculaire qui se produit lors du piégeage progressif de l'air dans la colonne de névé (Spahni et al., 2003). Cela complique l'identification des pics de méthane correspondant à un signal climatique parmi des pics pouvant provenir du bruit analytique. Ces processus dépendent principalement de la température et du taux d'accumulation en surface et par exemple, le facteur d'atténuation de la signature en méthane de l'événement de 8.2 ka à Dome C est de l'ordre de 34 à 59% contre 88% à GRIP (Spahni et al., 2003).

- Le fait que la concentration en méthane mesurée intègre la composition de l'atmosphère sur un intervalle de plusieurs décennies est associé également à un lissage du signal en particulier pour les variations rapides (Köhler et al., 2010b). Il est donc préférable de choisir des marqueurs d'âge correspondant au début des transitions rapides plutôt qu'à la mi-pente.

Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  a été utilisé la première fois comme outil de synchronisation des carottes de glace par Bender et al. (1994b). Jusqu'à récemment, seule l'évolution à l'échelle orbitale du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  était identifiée dans les carottes de glace, ce qui limitait la précision des synchronisations effectuées via ce marqueur (Bender et al., 1999). C'est pourquoi, les travaux de synchronisation qui ont suivi ceux de Bender et al. ont utilisé le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  associé au méthane plutôt que seul (Blunier et al., 1998 ; Blunier and Brook., 2001 ; Steig et al., 1998 ; White et al., 2005 ; Brook et al., 2005). Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  peut apporter des points de calage **(i)** pour les périodes où les enregistrements de méthane posent problème (cf. paragraphe précédent) **(ii)** parce qu'il est déphasé dans le temps avec le  $\text{CH}_4$  lors des grandes transitions glaciaires-interglaciaires et **(iii)** parce qu'il ne présente pas de gradient interpolaire. Deux études récentes ont mis en évidence des variations millénaires du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en réponse aux événements de DO dans des profils à haute résolution mesurés au Groenland et en Antarctique (Landaï et al., 2007 ; Severinghaus et al., 2009). Cela met d'autant plus en avant, le caractère complémentaire du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  via à vis du méthane dans la synchronisation interhémisphérique des carottes de glace.

Finalement les exercices de synchronisation continue entre les enregistrements antarctiques et groenlandais sont exclusivement basés sur l'utilisation de ces deux *marqueurs globaux* mesurés dans la phase gaz et ce sont ces paramètres que nous avons mesurés et exploités pour construire une datation commune entre NorthGRIP et EDML sur le MIS5 (partie 3).

### 1.3. Une méthode fédérative : la méthode inverse

Au cours de sa thèse, Frédéric Parrenin a optimisé la datation glaciologique des forages profonds par une approche mathématique dite « inverse ». Cette méthode consiste à contraindre les conditions aux limites des modèles d'écoulement de la glace (e.g. l'amincissement de la glace au sein de la calotte, le taux d'accumulation) par le biais des différentes informations chronologiques absolues et relatives provenant des données mesurées dans la glace ou le gaz. Il a appliqué cette méthode pour chacun des forages des sites centraux d'Antarctique de l'Est et produit ainsi des datations plus réalistes à la fois sur la durée des événements (20% d'erreur associée) et la chronologie absolue (incertitude inférieure à 3 ka avant 100 ka pour EDC, Parrenin et al., 2007a ; Dome F, Parrenin et al., 2007b ; Vostok, Parrenin et al., 2001). Au cours de sa thèse, Bénédicte Lemieux a amélioré la méthode inverse en relâchant les contraintes des modèles glaciologiques utilisés pour la datation du gaz et de la glace afin qu'ils puissent respecter les observations pertinentes effectuées sur plusieurs forages que sont les marqueurs d'âge absolus et les marqueurs stratigraphiques globaux et régionaux dans la glace et le gaz. Elle obtient ainsi pour les 50 000 dernières années, une échelle d'âge commune et optimale à la fois pour la glace et le gaz pour les sites de EDC, EDML, Vostok et NorthGRIP. Cette nouvelle datation représente actuellement le meilleur compromis entre l'information chronologique issue d'une part des données et d'autre part des modèles d'écoulement glaciologiques (Lemieux-Dudon et al., 2010).

Cependant, cette méthode est très sensible aux marqueurs stratigraphiques et aux erreurs associées qui doivent donc être définis et évalués avec précaution.

Les datations officielles des forages EPICA sont le résultat du couplage de différentes approches auparavant décrites (Parrenin et al., 2007a ; Ruth et al., 2007 ; Loulergue et al., 2007) et constituent la base des études présentées dans la suite de cette thèse :

- **La datation « glace » du forage EDC (Parrenin et al., 2007)**

La datation EDC3 résulte de la combinaison entre un *modèle glaciologique à une dimension (1D)* pour lequel, l'altitude de surface et du socle sont prescrits, associé à un modèle d'accumulation et une *modélisation inverse*. Ainsi, des corrections sont effectuées a posteriori pour la partie supérieure (jusqu'à 41 ka) sur le taux d'accumulation en utilisant les liens stratigraphiques *volcaniques*, les *isotopes cosmogéniques* et les enregistrements de *méthane* décrits sur la datation groenlandaise par comptage de couches *GICC05* (Svensson et al., 2008). Au delà, le modèle est contraint par des *niveaux de cendres* (Narcisi et al., 2005), des points de calage définis par la *teneur en air* (Raynaud et al., 2007) et au delà de 2700 m de profondeur, les contraintes proviennent essentiellement du traceur  $\delta^{18}O_{atm}$  (Dreyfus et al., 2007). Les marqueurs d'âge définis via la teneur en air sont associés à une incertitude de 4 kyrs tandis que l'erreur maximum de 6 kyrs dans le fond de EDC est principalement due à la méthode de datation par calage orbital via le  $\delta^{18}O_{atm}$  utilisée. Au final l'intervalle de confiance est de l'ordre de 100 ans à 2 ka, 1 kyr à 41 ka, 3 kyrs à 100 ka et de 6 kyrs à 800 ka (Parrenin et al., 2007a).

- **La datation « glace » du forage EDML**

Le site de Kohnen Station n'est pas situé sur un dôme mais sur un site légèrement en pente (0.7‰, EPICA c. m., 2006). L'amincissement des couches de glace dans la calotte n'est donc pas purement vertical comme dans le cas d'un dôme. De plus, le lieu d'origine de la glace dans le forage était plus en amont de Kohnen Station (i.e. à une altitude plus élevée) et son altitude augmente à mesure que l'on s'enfonce en profondeur. Enfin, le site a lui-même subi des variations d'altitude importantes (-240 m de différence entre 150 ka et l'actuel ; Huybrechts et al., 2007). Ces effets ont dû influencer en particulier l'amincissement de la glace au sein de la calotte ainsi que l'évolution du taux d'accumulation du site dans le passé et en toute rigueur doivent être pris en compte lors de la construction du modèle d'âge. La méthode de paramétrisation inverse n'est développée qu'avec un modèle d'écoulement 1D et si elle a été utilisée dans le but de produire une datation glaciologique du forage de Vostok (site localisé sur une pente également, Parrenin et al., 2004), il était préférable de suivre une autre stratégie pour produire une datation de la carotte de EDML. Ainsi, la datation EDC3 de Dome C a été transférée sur la carotte de EDML en synchronisant les deux enregistrements via des *marqueurs volcaniques* principalement, dont les signatures géochimiques ont été caractérisées en mesurant les composés chimiques ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , le nitrate et l'ammonium, le sulfate et le chlore ; Ruth et al., 2007 ; Severi et al., 2007). Entre 130 et 150 ka, les points de calage ont été déterminés à partir *des enregistrements isotopiques issus de la glace*.

EDML depth range (time interval) ↓	Parameter EDML/EDC →	DEP/DEP	SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub>	Cond/SO <sub>4</sub> Cond/Cond	Dust/Dust $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$
0–113 m (–0.05–1.2 ka BP)		×			
113–1050 m (1.2–24 ka BP)		×	×		
1050–1556 m (24–52 ka BP)		×	×	×	
1556–1901 m (52–75 ka BP)		×		×	
1901–2366 m (75–128 ka BP)				×	
>2366 m (>128 ka BP)					×

*Table IV.1. Parameters used to stratigraphically link EDML and EDC for different EDML depth ranges. Parameters are given as [EDML/EDC]-pairs. DEP denotes “Dielectric Profiling” of the frozen ice. Cond. denotes the “electrolytical conductivity” after melting the ice. DEP, SO<sub>4</sub> (sulphate concentrations) and Cond. were used to identify corresponding spikes (i.e. singular events) caused by volcanic deposits. Insoluble dust concentrations and stable isotopes ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) were used to identify corresponding features in the respective profiles. From Ruth et al. (2007).*

L’accord obtenu entre les deux datations « glace » est toujours inférieur à 600 ans sur les derniers 150 000 ans. La datation commune ne peut pas s’étendre au delà de 2417 m car le forage de EDML montre des perturbations stratigraphiques importantes (Ruth et al., 2007).

- **La datation “gaz” des forages EPICA (Louergue et al., 2007)**

Louergue et al. (2007) ont établi des scénarios de datation du gaz pour les deux forages EPICA en utilisant le modèle de densification de névé de Goujon et al. (2003). Ils ont montré qu’en utilisant comme forçages du modèle les estimations de taux d’accumulation et de température utilisés pour la datation de la glace et cohérents avec les sorties obtenues par méthode inverse (EPICA Community Members, 2006; Ruth et al., 2007; Parrenin et al., 2007a), des incohérences étaient présentes entre les enregistrements de CH<sub>4</sub> à EDC et EDML en période glaciaire. Pour remédier à ce problème, Louergue et al. (2007) ont alors proposé un nouveau scénario nommé sp4, en augmentant le taux d’accumulation durant la dernière période glaciaire pour l’enregistrement EDC. Ceci permet de diminuer les valeurs de  $\Delta\text{age}$  en période glaciaire et ainsi d’optimiser l’accord entre les deux enregistrements gaz. Cependant, ce taux d’accumulation n’est pas le même que celui utilisé dans le modèle d’écoulement glaciologique qui a permis la datation de la glace (Parrenin et al., 2007a) et les contraintes empiriques sur lesquelles se basent ce travail sont ponctuelles puisqu’elles reposent sur le pic de  $^{10}\text{Be}$  à 41 ka. De plus, les déphasages temporels observés dans les enregistrements de CH<sub>4</sub> des carottes EPICA et de NorthGRIP (de l’ordre de 500 ans entre EDML et NorthGRIP et de 300 ans entre EDML et EDC sur la dernière déglaciation) soulignent les incohérences qui persistent entre ces datations officielles (Lemieux-Dudon, 2009). Cela montre l’intérêt d’avoir un outil de datation permettant de produire de manière simultanée des datations cohérentes à la fois pour le gaz et la glace et communes à plusieurs forages (Lemieux-Dudon et al., 2010).



## **2. Le rapport $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ comme outil de datation orbital ? Application au forage EPICA Dome C**

Cette thèse a débuté peu de temps après la parution de l'article de Kawamura et al. (2007b) proposant une datation orbitale de l'enregistrement de Dome F par l'intermédiaire du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , avec une incertitude absolue de l'ordre de 2 kyrs. La communauté EPICA portait alors beaucoup d'espoir sur la possibilité de dater le long enregistrement EDC avec cet outil. Gabrielle Dreyfus a effectué des mesures de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  couvrant la période de temps 300-800 ka mais a été confrontée au problème de perte de gaz associé à la durée et à la température de stockage des échantillons de glace, qui affectait de manière évidente les enregistrements produits. Ceci ne lui a permis d'exploiter ses résultats avant la fin de sa thèse. Elle a cependant pris l'initiative de faire ramener des échantillons stockés sur site en assurant leur conservation à  $-50^\circ\text{C}$  afin de rendre possible l'acquisition de signaux de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  non affectés par cet effet de stockage pour certains intervalles de temps. A la suite de sa thèse, l'équipe de glaciologie du LSCE a décidé de terminer la mesure de ses échantillons et de les exploiter dans l'espoir d'améliorer la datation actuelle du forage de EDC, i.e. produire une datation absolue à moins de 2 kyrs près entre 300 et 800 ka. Si au départ le sujet de notre thèse portait essentiellement sur l'exploitation du second forage EPICA (EDML) et sur des aspects de datations relatives, nous avons souhaité participer à ce projet, en raison du challenge que demeure la datation des carottes de glace en paléoclimatologie. Nous nous sommes ainsi investis pleinement dans ce projet puisque nous avons aidé à l'acquisition des mesures et surtout participé à l'interprétation qui a suivi, dans le cadre d'un workshop à Louvain La Neuve (Belgique) avec Marie-France Loutre, Dominique Raynaud et Frédéric Parrenin (3-4 décembre 2009) et au sein de l'équipe au LSCE.

### **2.1. Un outil de datation prometteur**

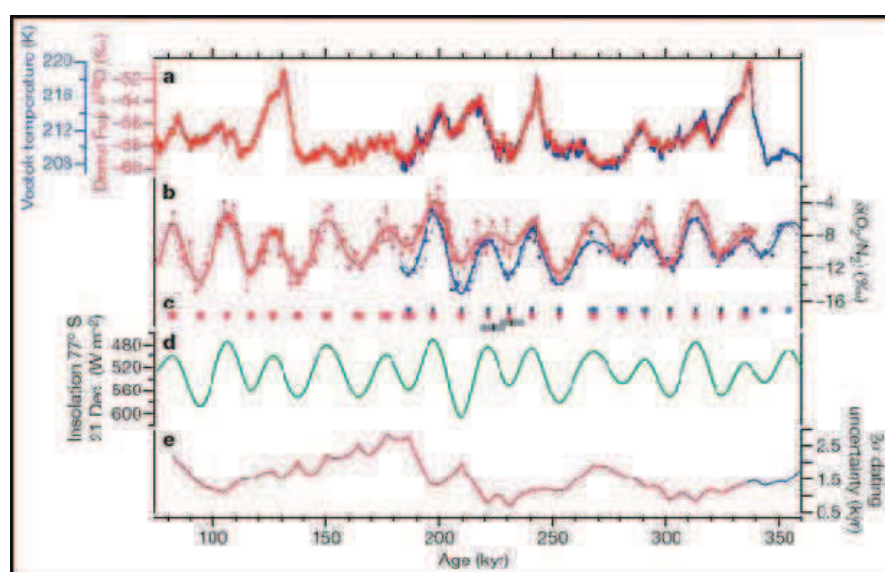
Bender (2002) a été le premier à mettre en avant des similitudes entre les variations du rapport  $\text{O}_2/\text{N}_2$  mesuré dans la glace de Vostok et les variations d'insolation locale. Pour faire le lien entre ces deux paramètres, il se base sur le fait que l'exposition prolongée de la neige de surface aux radiations solaires affecte les processus de métamorphisme. Le degré de métamorphisme se voit donc modulé par la quantité d'ensoleillement local et affecte en conséquence les propriétés physiques de la neige de surface. Ainsi, l'amplitude de l'appauvrissement du  $\text{O}_2/\text{N}_2$  mesuré par rapport au  $\text{O}_2/\text{N}_2$  atmosphérique serait contrôlée par ces dernières. Si cette hypothèse est correcte, l'âge de déposition de la neige compte plus que l'âge de fermeture des pores, c'est pourquoi, les études qui ont suivies décrivent le signal de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sur une échelle glace et non une échelle gaz.

Bender (2002) utilise ces similitudes entre les variations du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et de l'insolation locale ( $78^\circ\text{S}$ ) au jour du solstice d'été (21 décembre) pour tester la datation orbitale de Vostok GT4 entre 160 ka et 400 ka. Il conclue que les deux datations sont cohérentes dans une marge de 2 kyrs. Suwa et Bender (2008a) ont ensuite déterminé une datation orbitale de l'enregistrement de Vostok avec cette fois-ci pour cible, l'insolation locale intégrée sur l'ensemble du mois de décembre. En accord à 1 kyr près avec cette dernière, Kawamura et al. (2007a) proposent enfin une datation orbitale de la carotte de Dome F sur la période de temps 75-360 ka en prenant pour cible orbitale l'insolation locale au 21 décembre (Figure IV.4). Ils estiment que l'incertitude sur



la chronologie absolue inférieure à 2 kyrs après comparaison avec des marqueurs d'âge absolus indépendants.

Cet outil de datation orbitale semble particulièrement prometteur puisqu'il permet de s'affranchir de deux sources d'incertitudes qui sont associées à l'utilisation du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  comme outil de datation orbital. D'une part, les signaux de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et d'insolation locale sont considérés comme évoluant en phase alors qu'un déphasage de l'ordre de 5 ka existe entre  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et sa cible orbitale (précession, Dreyfus et al. (2007) ou insolation 65°N, Petit et al. (1999)). Ce déphasage est supposé constant le long de l'enregistrement mais il est possible qu'il ait varié au cours du temps. D'autre part, le calage orbital via le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  permet de déduire une datation pour le gaz et nécessite d'estimer l'évolution du  $\Delta\text{age}$  pour produire une datation de la glace. Or, nous avons évoqué précédemment que pour les sites antarctiques centraux, l'incertitude associée au  $\Delta\text{age}$  est supérieure à 1 kyrs en période glaciaire (e.g. Loulergue et al., 2007).



**Figure IV.4.** Orbital tuning of the Dome Fuji and Vostok timescales using  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio records. *a.* Dome Fuji  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (red) and Vostok temperature (blue, converted from dD) on the respective  $\text{O}_2/\text{N}_2$  timescales (DFO-2006) and Vko-2006. *b.*  $\text{O}_2/\text{N}_2$  records of the Dome Fuji (filled red circles) and Vostok (filled blue circles) cores and filtered curves in the frequency band 16.7-10 kyr-period on the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  timescales (solid lines), and on the original glaciological timescales (dashed lines). *c.* Age tie points for the Dome Fuji (red) and Vostok (blue) cores with  $2\sigma$  error bars. *d.* Summer solstice insolation at 77°S as the tuning target (inverted axis scale). *e.*  $2\sigma$  dating uncertainty of DFO-2006 (red) and Vko-2006 (blue, for oldest part). From Kawamura et al. (2007b).

## 2.2. Limites

- Bender (2002) propose que les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  sont modulées par les variations l'insolation locale. Comme ce rapport est associé aux processus de piégeage de l'air pendant la fermeture des bulles à la base du névé (Bender et al., 1995), il faut donc identifier un mécanisme pouvant expliquer comment les variations d'insolation en surface modulent les fractionnements élémentaires qui se produisent à la fermeture des pores. Bender (2002) propose que le signal se transmette le long du névé via la structure des grains de neige. Cependant, Kipfstuhl et al. (2009) estiment qu'il est peu probable que le signal d'insolation reste ancré dans la structure des grains de la glace car cette dernière subit une recristallisation dynamique importante, en particulier à la transition neige-glace. Ils suggèrent plutôt l'implication de la structure des pores. A ce jour, la

compréhension des mécanismes en jeu dans le lien  $\delta O_2/N_2$ -insolation locale reste limitée et nécessite de plus amples études, e.g. sur la formation et l'évolution des grains, pour identifier les processus de recristallisation qui peuvent se produire au sein du névé et sur la structure des pores. Cela implique d'obtenir des informations sur la taille et la distribution spatiale des bulles d'air dans la glace (Kipfstuhl et al., 2009) et sur la perméabilité du névé à l'air.

- Les cibles orbitales choisies sont différentes entre celle utilisée dans le cas de la datation de l'enregistrement de Dome F (i.e. insolation locale au 21 décembre, Kawamura et al., 2007b) ou de Vostok (i.e. insolation locale du mois de décembre ; Suwa et Bender, 2008a). Puisqu'aucun mécanisme clair n'est proposé pour faire le lien entre  $\delta O_2/N_2$  et insolation locale, il est difficile de justifier l'utilisation d'une cible orbitale plutôt qu'une autre. La question associée est d'ailleurs de savoir si les processus de métamorphisme qui affectent la neige de surface sont sensibles à une quantité de rayonnement solaire intégrée sur une certaine durée ou plutôt à un maximum d'ensoleillement. Ainsi, le choix d'une insolation journalière comme cible orbitale est discutable et ajoute une incertitude sur la datation orbitale produite.

- Nous avons évoqué auparavant (Chapitre I, Chapitre II) la sensibilité du rapport  $O_2/N_2$  mesuré dans l'air piégé dans la glace est sensible à la durée et à la température de stockage des échantillons. Une perte préférentielle d'oxygène par rapport à l'azote est observée pour des températures et une durée de stockage des échantillons qui augmentent (Ikeda-Fukazawa et al., 2005 ; Kawamura et al., 2007b). Suwa et Bender (2008b) observent sur de la glace de GISP2 stockée 11 ans à  $-35^\circ C$ , un appauvrissement de  $7.3 \pm 1.7\%$  en accord avec le modèle de diffusion de Ikeda-Fukazawa et al. (2005). Kawamura et al. (2007b) observent sur la glace de Dome F, une perte de  $6.6\%$  par année de stockage à  $-25^\circ C$ . Cet effet de stockage doit être estimé afin de corriger les valeurs de  $\delta O_2/N_2$  d'autant plus qu'il affecte aussi la reproductibilité des résultats. A ce jour, les études citées n'utilisent pas l'ensemble des données brutes mais doivent définir des critères de sélection afin de nettoyer la série de données pour rendre le profil de  $\delta O_2/N_2$  exploitable. Ainsi, 15% et 20% des données brutes de Vostok et de Dome F respectivement ont été éliminées (Suwa et Bender, 2008a ; Kawamura et al., 2007b).

Il ressort de ces constats plusieurs questions :

- quel mécanisme au sein du névé permet de relier l'insolation locale qui affecte la surface et le rapport  $\delta O_2/N_2$  qui est enregistré lors des processus de fermeture des pores à la base du névé ?
- Quelle est la meilleure cible orbitale pour faire ce calage ?
- Une telle méthode peut-elle être appliquée au forage EDC qui offre un enregistrement climatique unique des 800 000 dernières années ? En particulier, les datations orbitales produites pour les enregistrements de Dome F, Vostok et GISP2 ne remontent pas au delà de 360 ka : est-il possible d'appliquer cette méthode pour la période 300-800 ka qui présente deux intervalles caractérisés par de faibles variations d'excentricité (autour de 400 ka et de 750 ka)?
- Est-ce que cette méthode permettrait d'améliorer la datation de EDC et de réduire l'incertitude actuelle de EDC3 qui est actuellement de l'ordre de 6 ka pour la partie profonde du forage ? (Parrenin et al., 2007a).

Nous tentons d'apporter des éléments de réponse aux deux dernières questions dans la suite de ce chapitre en utilisant le signal de  $\delta O_2/N_2$  mesuré sur EDC pour la période de temps 300-800 ka.

## 2.3. Le signal de $\delta O_2/N_2$ du forage EDC (200-800 ka)

### 2.3.1. Données brutes

Le profil de  $\delta O_2/N_2$  de EDC a été obtenu principalement par Gabrielle Dreyfus (506 mesures) et par Katy Pol (58 mesures) au cours de leurs thèses respectives (Table IV.2). Une première série d'échantillons de glace a été analysée avec un spectromètre de masse MAT 252 de chez Finnigan (Dreyfus, 2008). Le LSCE a ensuite acquis le Delta V (Thermo) en 2005 qui a permis la mesure de trois autres séries d'échantillons. G. Dreyfus (2008) a effectué une inter-comparaison des résultats issus des deux instruments pour des échantillons d'air du névé et des standards d'air sec atmosphérique.

	Series 1	Series 2	Series 3	Series 4
Time period	2004-2005	2005-2006	2007	2008
Experimentator	G. Dreyfus	G. Dreyfus	G. Dreyfus	K. Pol
Depth levels	110	118	30	29
Depth interval (m)	2483-3100	2800-3200	2822-2893	3108-3188
Resulting depth resolution (m)	For 2483/2850 m: 1.6 For 2850-3100 m: 20	For 2800-3040m : 20 For 3040/3200m : 1.5	4	5
Storage Temperature	-25 °C	-25°C	-50°C	-50°C
Instrument	MAT 252	Delta V plus	Delta V plus	Delta V plus
$S_{pooled}$ (‰)	1.30	2.15	0.32	1.03

Table IV.2. EDC  $\delta O_2/N_2$  measurements summary ( $S_{pooled}$  : pooled standard deviation).

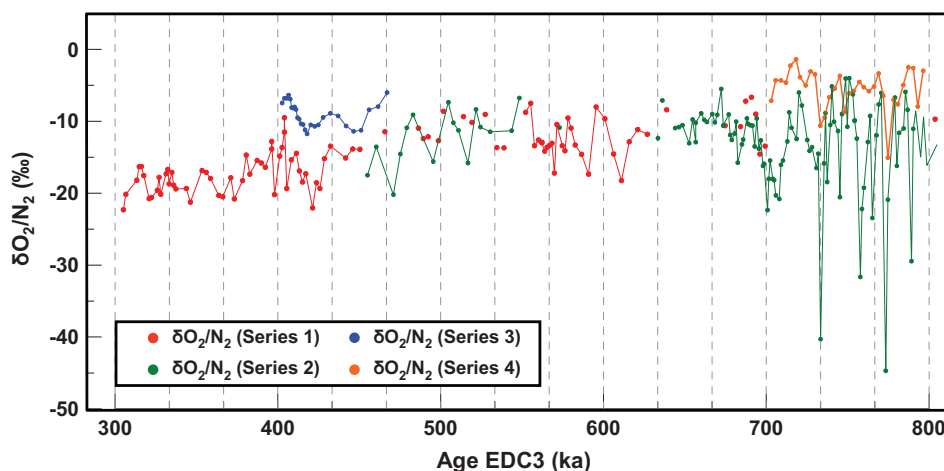
Les données de  $\delta O_2/N_2$  obtenues à l'issue des quatre séries de mesures (deux analyses par niveau de profondeur) sont présentées sur l'échelle de temps EDC3 (Parrenin et al., 2007a) sur la Figure IV.5. Au préalable, elles ont été corrigées du fractionnement isotopique d'origine gravitationnel selon l'équation :

$$\delta O_2 / N_2 (corrigé) = \delta O_2 / N_2 (mesuré) - 4 \times \delta^{15} N \quad (IV.1)$$

Ces données sont ensuite nettoyées dans le cas des séries 1 et 2, pour enlever les « outliers » évidents associés à des pertes de gaz liées au stockage. Pour cela, nous définissons arbitrairement un seuil, égal à deux fois l'écart-type de la série de données considérée. Les niveaux de profondeur dont l'écart-type est supérieur à deux fois cette valeur seuil, sont rejetés. Après avoir ainsi rejeté moins de 16% des données (correspondant principalement à la partie profonde de la série 2), nous obtenons une reproductibilité des résultats de 0.9‰. Ceci est satisfaisant au vu des résultats sur d'autres forages. Par exemple, Suwa et Bender (2008a) obtiennent de même une reproductibilité finale de 1.2‰ en enlevant 15% des données brutes.

Le bon accord des séries de données 1 et 2 sur l'intervalle 450-550 ka montrent que l'effet de stockage induit un biais semblable pour ces deux séries de mesures (Figure IV.5). Nous observons un signal montrant des amplitudes de variation de l'ordre de 10-15‰ pour l'intervalle 300-720 ka puis, le signal présente une variabilité plus forte avec une amplitude pouvant atteindre 50‰. Par exemple deux niveaux profondeur sont caractérisés par des valeurs de l'ordre de 40‰ associées à un écart-type de 10‰ entre les duplicats. Il est possible d'associer cette variabilité au fait que les échantillons correspondent au fond du forage (3108-3188 m sachant que le forage s'arrête à 3270 m) où les températures sont proches du point de fusion. Cette glace « chaude »

est associée à une structure de la glace particulière (des cristaux pouvant atteindre 10 cm de diamètre ; Pol et al., accepted ; Durand et al., 2009) qui la rend potentiellement plus sensible aux effets de stockage.



**Figure IV.5.** All  $\delta O_2/N_2$  data series (Dreyfus, 2008; Dreyfus et al., in prep.). They were performed in 2004-2005 on a mass spectrometer MAT 252 (series 1; red circles), in 2006 on a Delta V (series 2; green circles). Measurements of samples stored at  $-50^\circ\text{C}$  at Dome C were performed on the Delta V in 2006 (series 3; blue circles) and 2008 (series 4; orange circles). All the data are corrected for gravitational fractionation using  $\delta^{15}\text{N}$  measurements performed on the same samples.

Les deux séries de mesures évoquées précédemment ont été effectuées sur de la glace stockée dans les chambres froides du LGGE et du LSCE régulées entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $-25^\circ\text{C}$ . Au vu des données obtenues et de l'étude de Ikeda-Fukazawa et al. (2005) montrant l'impact du temps et des conditions de stockage de la glace sur les valeurs  $\delta O_2/N_2$  (Ikeda-Fukazawa et al., 2005 ; Kawamura et al., 2007a), G. Dreyfus a entrepris de faire ramener de la glace de EDC encore stockée sur le site de forage ( $\sim -55^\circ\text{C}$ ) pour tester cet effet de stockage (série 3 ; Table IV.2 ; Figure IV.5). A leur retour, les échantillons découpés sur le terrain, ont été préservés dans un congélateur à  $-50^\circ\text{C}$  et analysés rapidement. Une seconde série d'échantillon a été ramenée en hiver 2008 de Dome C et mesurée immédiatement par Katy Pol (série 4 ; Table IV.2 ; Figure IV.5). Ces deux séries de mesures recoupent des profondeurs mesurées auparavant sur de la glace gardée en chambre froide à  $-25^\circ\text{C}$  et permettent de mettre en avant la sensibilité du rapport  $O_2/N_2$  à la température et à la durée de stockage des échantillons i.e. un appauvrissement systématique du rapport  $O_2/N_2$  des séries 1 et 2 est observé par rapport aux résultats obtenus sur les séries 3 et 4.

### 2.3.2. Perte de gaz liée à la conservation de la glace : corrections

Afin d'exploiter les mesures de  $\delta O_2/N_2$ , nous devons corriger les séries 1 et 2 de la perte de gaz liée au stockage à  $-25^\circ\text{C}$ . Cependant, leur histoire en température est mal connue et nous empêche de procéder à une correction liée uniquement à la durée de stockage telle que dans Kawamura et al. (2007b). Nous avons procédé différemment et nous nous sommes basés sur des considérations « visuelles » de décalages entre les différentes séries de données. Pour palier à la subjectivité de notre démarche, nous avons défini deux corrections différentes qui sont définies comme suit :

- nous avons évoqué précédemment un appauvrissement systématique des séries 1 et 2 par rapport aux séries 3 et 4 et dans un même temps à l'absence d'un décalage significatif entre les

deux premières séries de mesures. A partir de ces observations, nous calculons l'appauvrissement en  $\delta O_2/N_2$  moyen des séries 1 et 2 par rapport à la série 3 pour la période de temps 380-480 ka et après un ré-échantillonnage des séries de données tous les 1000 ans. Nous décalons ainsi les séries 1 et 2 de +6.43 ‰. Notons que nous préférons nous baser sur la relation entre les séries 1, 2, 3 entre 400 et 475 ka plutôt que sur celle entre les séries 2 et 4, car les variations de  $\delta O_2/N_2$  pour le fond de l'enregistrement (à partir de 725 ka) sont probablement associées à des processus qui favorisent la perte de gaz et engendrent des pertes additionnelles (e.g. glace chaude, fractures identifiées lors de la préparation des échantillons), ce qui a mené à rejeter beaucoup de mesures pour cette partie de l'enregistrement.

- Cependant, il est discutable de considérer un décalage constant de 6.43‰ entre les séries stockées à -25°C et celles stockées à -50°C. En particulier, nous observons une diminution significative du  $\delta O_2/N_2$  entre la période avant 480 ka et après 380 ka. Nous cherchons avec la seconde correction à mettre en accord le niveau moyen (i) entre la série 2 et 4 entre 700-750 ka, (ii) entre la série 1 et 3 entre 380-430 ka et (iii) entre les séries 1, 2 et 3 entre 430-480 ka. Pour cela, nous décalons les valeurs de  $\delta O_2/N_2$  des séries 1 et 2 de +2.5‰ entre 480 et 700 ka et appliquons l'équation suivante pour les valeurs couvrant l'intervalle 300-500 ka :

$$\delta O_2 / N_2(\text{corrigé}) = \delta O_2 / N_2(\text{mesuré}) + 2.5 - 0.035 \times (\text{age} - 500) \quad (E.IV.1)$$

avec l'âge exprimé en kyrs.

### 2.3.3. Etablissement d'une courbe composite

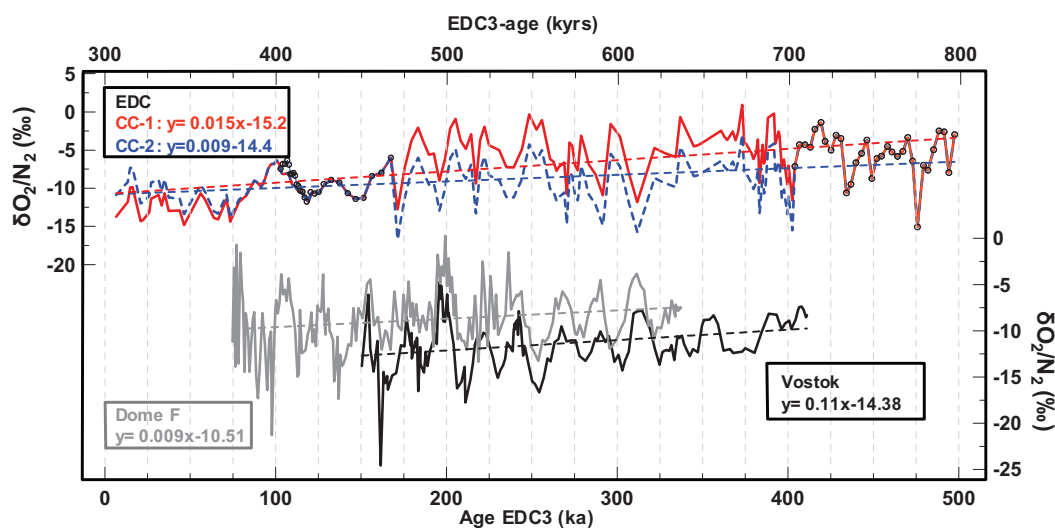


Figure IV.6. Two composite  $\delta O_2/N_2$  curves (CC1, red; CC2, blue) proposed after two different corrections of Series 1 and Series 2 for the storage effect at -25°C. Series 3 and 4 with measurements done on ice stored at -50°C are represented (black dot). In parallel, Vostok and Dome F  $\delta O_2/N_2$  profiles are displayed (Bender, 2002; Suwa and Bender, 2008a; Kawamura et al., 2007b). For each curve (CC-1, CC-2, Vostok and Dome F), the linear trend through the entire profile is shown with the associated equation.

Après correction de l'effet de stockage des courbes des séries de données 1 et 2, nous en déduisons deux courbes composites notées CC-1 et CC-2 (Figure IV.6). Dans les deux cas, nous gardons systématiquement les données issues des mesures effectuées sur de la glace stockée à -50°C pour les intervalles de profondeur où deux séries de mesures se recoupent et pour les autres, nous prenons les données issues des séries de mesures 1 et 2 modifiées d'après la première



correction (Courbe Composite 1, CC-1) et d'après la seconde correction (Courbe Composite 2, CC-2). La différence principale entre les deux courbes composites est l'existence d'une tendance à long terme plus ou moins prononcée selon la courbe composite considérée (CC-1 :  $0.015 \text{ ‰.kyr}^{-1}$  et CC-2 :  $0.009 \text{ ‰.kyr}^{-1}$ ). Les courbes de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et Vostok et Dome F présentent également des tendances à long terme ( $0.011 \text{ ‰.kyrs}^{-1}$  à Vostok et  $0.006 \text{ ‰.kyrs}^{-1}$  à Dome F ; Figure IV.6). Ces tendances à long terme peuvent être associées soit aux corrections d'effet de stockage soit à une variabilité naturelle du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Elles sont mises en évidence également lors de l'analyse spectrale effectuée sur ces courbes dans le paragraphe suivant.

Dans la suite de cette étude, nous travaillons avec les deux courbes composites de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  afin de prendre en compte l'effet des corrections de stockage.

## 2.4. Le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ du forage EDC vs l'insolation locale (75°S)

### 2.4.1. Analyse spectrale du profil de $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$

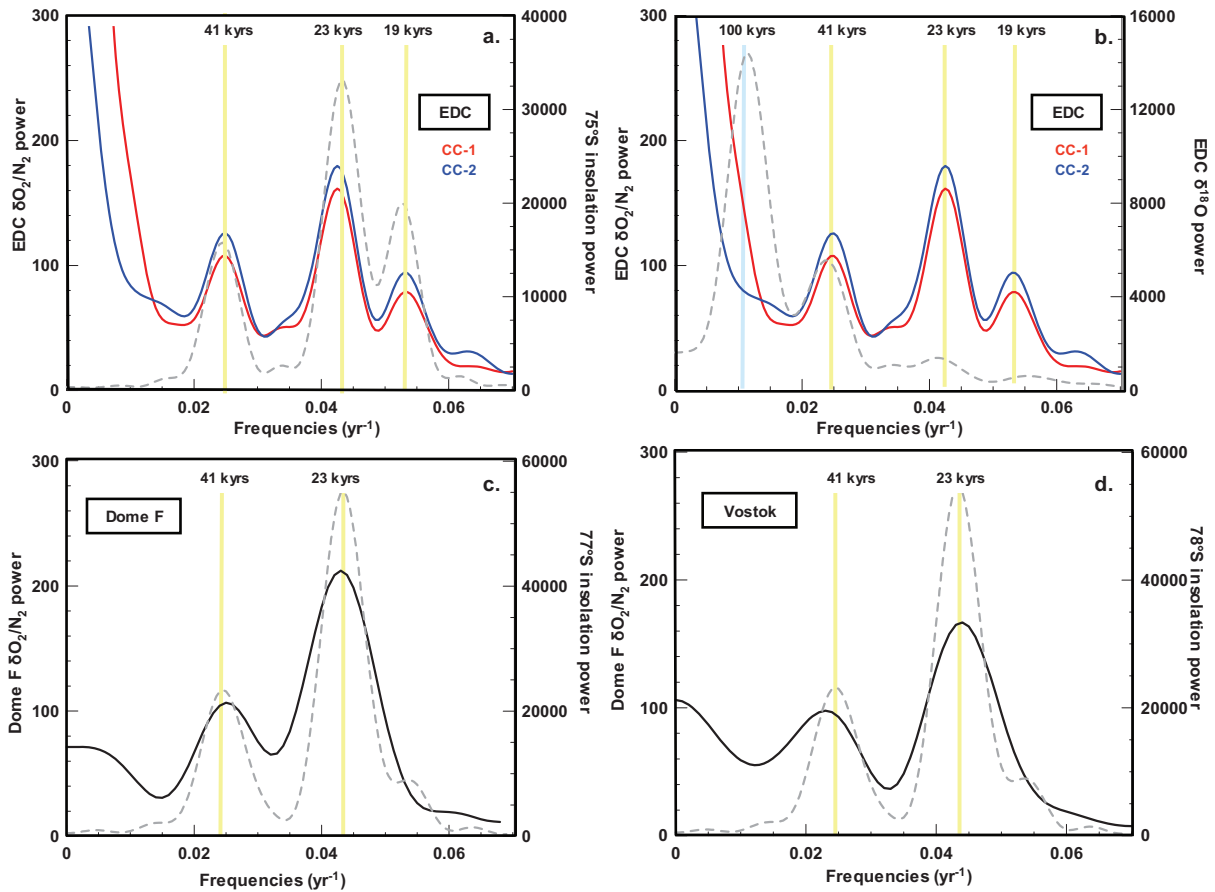


Figure IV.7. Spectral Analysis done on Antarctic  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  profiles available on EDC, Dome F and Vostok. The records are interpolated at 0.1 kyr intervals and analysed with the Blackman Tuckey method with Analyseries software (Paillard et al., 1996). a. EDC power spectra of CC-1 (red curve) and CC-2, blue curve) associated with the power spectra of 75°S 21<sup>st</sup> December insolation between 300 and 800 ka (grey dotted curve). Precession and obliquity frequencies defined in local insolation power spectra are well defined as well in EDC CC. b. Power spectra of EDC  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and EDC  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$  between 300–800 ka (grey dotted curve; Jouzel et al., 2007). The power spectra of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  CC does not show any peak associated to the frequency related to glacial-interglacial change in  $\delta^{18}\text{O}_{ice}$ . c. Power spectra of Dome F  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Kawamura et al., 2007b) and of 21<sup>st</sup> december local insolation (between 0 and 400 ka). d. Power spectra of Vostok  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Bender, 2002; Suwa and Bender, 2008a) and 21<sup>st</sup> december local



*insolation (between 0 and 400 ka). Large gas loss corrections might have introduced artificial signal at low frequency in all the records.*

Les deux courbes composites sont tout d'abord ré-interpolées entre 306 et 796 ka, avec un pas de temps de 1000 ans, permettant de ne pas perdre la variabilité de CC-1 et CC-2. Les analyses spectrales sont effectuées via le logiciel Analyseries (Paillard et al., 1996) (Figure IV.7). Quelque soit la méthode d'analyse spectrale (méthode Multi-Taper, transformée de Fourier, méthode de Blackman-Tuckey) nous obtenons des résultats similaires et nous présentons ceux obtenus en utilisant la méthode de Blackman Tuckey, aussi utilisée par Kawamura et al. (2007b). En parallèle des spectres obtenus pour les courbes de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , nous montrons ceux de l'insolation locale au solstice d'été (75°S) et ceux du profil isotopique mesuré sur la glace de Dome C ( $\delta\text{D}$ , Jouzel et al., 2007) pour la période de temps 300-800 ka (Figure IV.7). Nous avons également refait les analyses spectrales des couples  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ -insolation locale au 21 décembre obtenues à partir des données publiées de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  mesurées à Vostok (Bender, 2002) et de Dome F (Kawamura et al., 2007b).

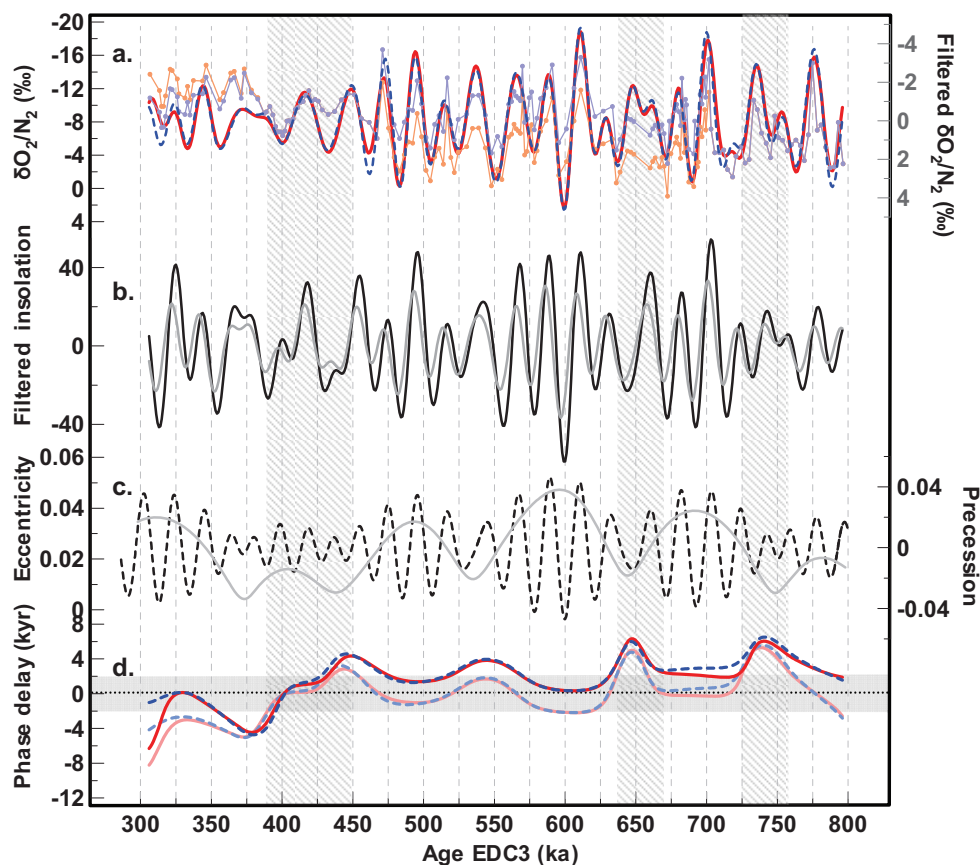
L'analyse spectrale du signal d'insolation locale du 21 décembre à 75°S permet de faire ressortir les fréquences de la précession (23 ka et 19 ka) et de l'obliquité (41 ka). Ces trois pics ressortent également de l'analyse spectrale du signal  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de Dome C. Dans ces deux cas, le pic de plus forte amplitude correspond à la périodicité à 23 ka (précession) comme suggéré dans l'analyse spectrale de Dome F (Kawamura et al., 2007a) et de Vostok (Suwa et Bender, 2008a) (Figure IV.7).

Les spectres de CC-1 et de CC-2 montrent chacun une tendance de basse fréquence. Kawamura et al. (2007b) attribuent le signal obtenu en dessous des fréquences égales à  $0.015 \text{ yr}^{-1}$  à la correction de l'effet de stockage appliquée à leurs données. Nous attribuons également ces tendances à long terme sur le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de EDC à la correction de l'effet de stockage car en fonction de la correction choisie, le spectre à ces basses fréquences est modifié. L'indépendance des variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  aux variations climatiques à l'échelle glaciaire-interglaciaire suggérée dans les études antérieures est confirmé avec l'enregistrement de EDC puisque les spectres CC-1 et CC-2 ne montrent pas de pics associés à la fréquence  $0.01 \text{ yr}^{-1}$  très marquée dans les variations climatiques glaciaires-interglaciaires comme illustré par l'analyse spectrale du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  des forages profonds (EDC, Figure IV.7 ; Dome F, Kawamura et al., 2007b ; Vostok, Suwa et Bender, 2008a)

### 2.4.2. Relation de phase entre le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ et l'insolation à 75°S

Nous nous attachons désormais à décrire la correspondance entre les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de EDC et l'insolation locale (75°S). L'analyse spectrale des profils de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de Dome F (Kawamura et al., 2007b), de Vostok (Bender, 2002 ; Suwa et Bender, 2008a) et désormais de EDC met en évidence la forte empreinte du signal de précession et d'obliquité dans les enregistrements de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Afin de garder uniquement les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  dans les bandes de fréquence qui nous intéressent, nous filtrons les courbes CC-1 et CC-2 dans la bande de fréquence  $0.067/0.02 \text{ yr}^{-1}$  (périodicités entre 15-50 ka) afin de ne garder que les variations dans les fréquences de l'obliquité et de la précession. Les deux courbes filtrées montrent des variations semblables et seule l'amplitude de quelques pics est modifiée (e.g. ~314 ka, ~462 ka, 789 ka). Le filtrage de nos données permet de nous affranchir de la tendance à long terme associée à la

correction de stockage et au regard des courbes filtrées obtenues, cette dernière n'affecte pas la variabilité du  $\delta O_2/N_2$  dans la bande de fréquence 15-50 ka (Figure IV.8).



**Figure IV.8.** a. EDC  $\delta O_2/N_2$  profile and associated filtered curve in the frequency band 15-50 kyr for each composite curve (CC-1, orange and associated filtered curve, red; CC-2, light blue, and associated filtered curve, dotted dark blue). b. Filtered curves for the 75°N 21<sup>st</sup> December insolation (black) and the integrated local insolation on the winter period (21<sup>st</sup> december/21<sup>st</sup> march). c. precession and eccentricity parameters. d. Phase delay calculated between CC1 and solstice insolation (red curve), between CC-1 and winter insolation (pink curve), between CC-2 and solstice insolation (dotted dark blue curve), between CC-2 and winter insolation (dotted light blue). A phase delay equal to 0 is indicated (grey dotted line) associated with a  $\pm 2$  kyr range (grey box). Dashed grey boxes at 390-460 kyr and 630-680 kyr intervals indicate the two periods for which the peak to peak correspondence between  $\delta O_2/N_2$  and insolation is difficult to identify.

Dans un premier temps, nous faisons une comparaison visuelle « pic à pic » des signaux de  $\delta O_2/N_2$  et de l'insolation au 21 décembre à 75°S. En effet, ajuster une courbe de  $\delta O_2/N_2$  sur l'insolation locale dans le but de produire une chronologie orbitale nécessite d'avoir une bonne correspondance « pic à pic » entre les deux signaux puisque la méthode classique de datation se base ensuite sur la définition de points de calage aux mi-pentes des deux courbes (Kawamura et al., 2007a). La correspondance des différents pics d'un enregistrement à l'autre est relativement claire sauf pour les périodes de temps 390-450 ka, 640-670 ka, et 725-760 ka qui présentent des pics secondaires de plus faible amplitude identifiés soit dans l'enregistrement de  $\delta O_2/N_2$  (663 ka ; 719 ka) soit dans la courbe d'insolation (401 ka, 438 ka). A 724 ka, un pic bien défini dans la courbe d'insolation locale ne montre pas de contrepartie significative dans CC-1 tandis que CC-2 présente un pic à peine significatif. Ces périodes où la correspondance  $\delta O_2/N_2$ -insolation locale

est difficile à identifier peuvent s'expliquer **(i)** soit par l'effet de la perte de gaz lors du stockage qui atténue la variation réelle du  $\delta O_2/N_2$  ou au contraire génère des pics supplémentaires dans l'enregistrement, **(ii)** soit par le fait que dans le cas des faibles variations d'insolation, ces dernières n'impactent pas de manière significative le  $\delta O_2/N_2$  ou encore **(iii)** pour les périodes de faible excentricité un découplage entre les deux paramètres se produit.

Pour aller plus loin dans la comparaison entre ces deux signaux, nous avons collaboré avec Marie France Loutre (Université Louvain La Neuve). Par le biais d'une analyse spectrale via les ondelettes (Mallat, 1998; Torrence and Compo, 1999), nous obtenons de façon quantitative les relations de phase entre le  $\delta O_2/N_2$  (pour chaque courbe composite) et l'insolation locale au 21 décembre. Tout d'abord, les résultats confirment l'observation visuelle sur le fait que l'effet de stockage est insignifiant sur la relation de phase déduite entre CC-1/insolation locale et CC-2/insolation locale (Figure IV.8). Nous observons un décalage moyen de 2 ka entre le  $\delta O_2/N_2$  et l'insolation locale avec par contre, des décalages pouvant atteindre 4 ka et qui correspondent aux périodes que nous avons identifiées visuellement.

Nous avons abordé dans l'introduction de cette partie que Suwa et Bender (2008a) construisaient une datation orbitale en utilisant pour cible l'insolation locale intégrée sur tout le mois de décembre alors que Bender (2002) et Kawamura et al. (2007b) prenaient pour cible l'insolation locale au 21 décembre. Considérer une insolation journalière ou une insolation intégrée sur un mois engendre des différences peu significatives dans la datation orbitale (Suwa et Bender, 2008). Cependant, les mécanismes en jeu dans le lien  $\delta O_2/N_2$ -insolation locale restant inexpliqué, rien ne laisse supposer que le  $\delta O_2/N_2$  est strictement dépendant d'une insolation journalière ou même mensuelle. C'est pourquoi, nous avons regardé la relation de phase entre le  $\delta O_2/N_2$  et une courbe d'insolation intégrée du 21 décembre au 21 mars (i.e. le logiciel Analyseries calcule l'insolation totale pour la période de temps considérée). Le choix de cette période de temps ne repose sur aucune considération physique mais nous permet de regarder l'effet que peut avoir le choix d'une durée d'insolation variable plutôt que le maximum sur la relation de phase  $\delta O_2/N_2$ -insolation locale. Les résultats obtenus révèlent des variations avec des tendances semblables. Cependant, les signaux  $\delta O_2/N_2$ -insolation d'hiver sont, en moyenne, en phase alors qu'un décalage moyen de 2 kyr est observé pour le couple  $\delta O_2/N_2$ -insolation locale au 21 décembre. Ce décalage moyen de 2 kyr est du même ordre que le décalage observé entre les deux courbes d'insolation. La différence entre le déphasage moyen calculé entre  $\delta O_2/N_2$ -insolation d'hiver et celui entre  $\delta O_2/N_2$ -insolation locale au 21 décembre se réduit à quelques centaines d'années pour les périodes que nous avons identifiées visuellement précédemment mais pour chacun des couples le déphasage est plus important i.e. de l'ordre de 3-4 ka (Figure IV.8).

Dans l'optique d'une datation orbitale construite entre un signal d'insolation et le  $\delta O_2/N_2$ , ces résultats suggèrent que :

- soit le signal de  $\delta O_2/N_2$  est plus en phase avec le signal d'insolation intégrée entre le 21 décembre et le 21 mars que l'insolation journalière au 21 décembre, soit la datation EDC3 pose un certain nombre de problèmes entre 300 et 800 ka,
- l'identification « pic à pic » est évidente sauf pour les périodes de temps 390-450 ka, 640-670 ka et 725-760 ka. Nous revenons par la suite sur ce point en focalisant sur la période 390-450 ka (§ 2.6). Cela nous permet de discuter l'incertitude associée à une potentielle datation par calage orbital.

- Les décalages de phase qui s'élèvent à 3-4 ka pour ces périodes sont associés à de faibles variations d'excentricité. Sont-ils associées aux variations climatiques i.e. succession des cycles glaciaire-interglaciaire, ou illustrent-ils des problèmes ponctuels dans la datation officielle EDC3 du forage de glace ?

## 2.5. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , $\delta\text{D}$ et $\text{CH}_4$ : étude de phase avec l'indice de précession

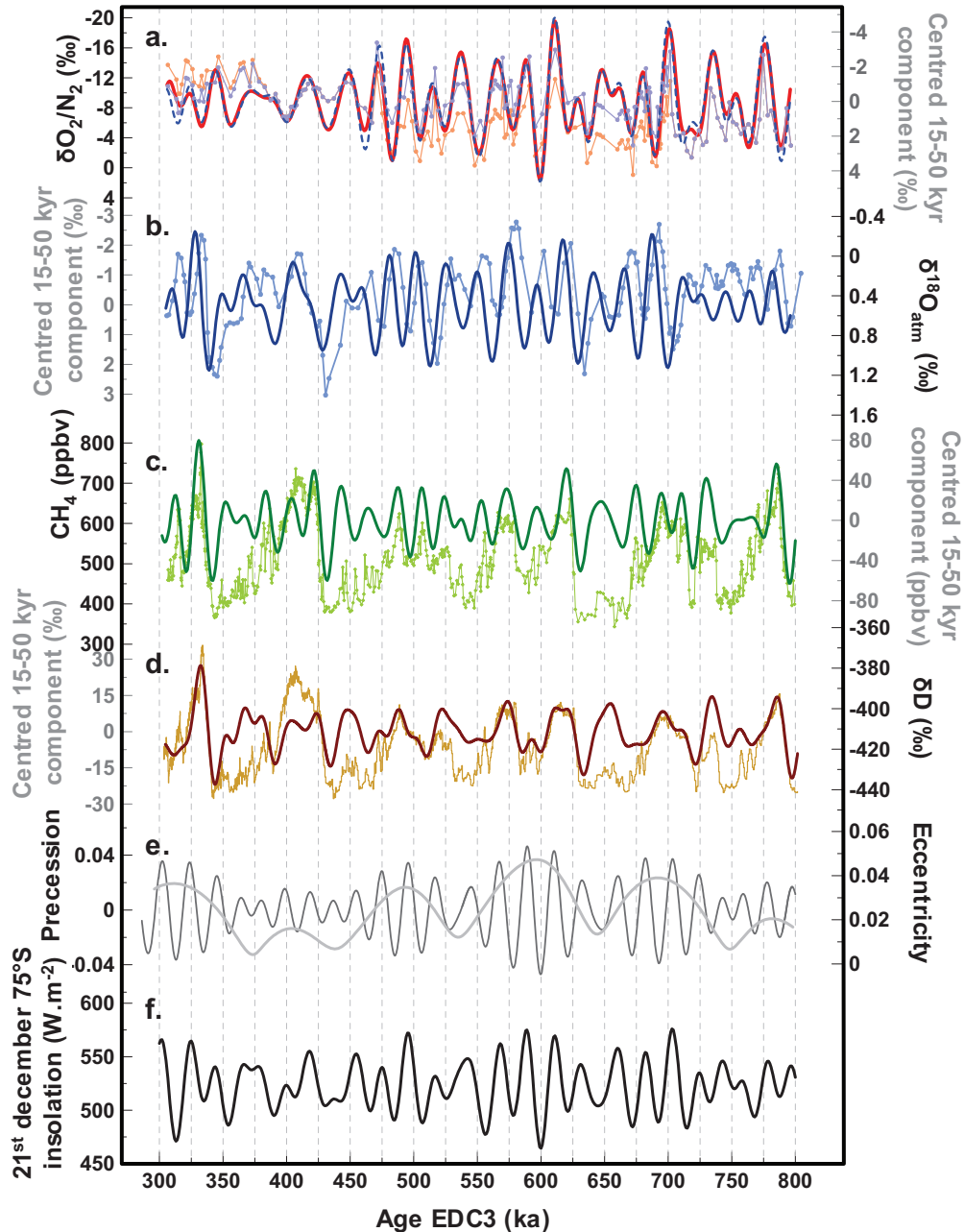


Figure IV.9. EDC records between 300 and 800 ka and their centred 15-50 kyr component: a.  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ : data in pink and light blue for CC-1 and CC2 respectively (Dreyfus, 2008; Pol, unpublished data), respective filtered curves in red and dark blue. b.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ : data in light blue shifted by 5 kyr toward older age (Dreyfus et al., 2007), filtered curve in dark blue. c.  $\text{CH}_4$ : data in light green (Loulergue et al., 2007), filtered curve in dark green. d.  $\delta\text{D}$ : data in light brown (Jouzel et al., 2007), filtered curve in dark brown. Orbital parameters calculated with Analyseries Software (Paillard et al., 1996) from equations of Laskar et al. (1999): e. precession (black line) and eccentricity (grey line). f. 21<sup>st</sup> 75°S local insolation (black line).



Pour tenter de répondre à la question soulevée au point (iii), nous élargissons notre étude à d'autres paramètres mesurés dans les carottes de glace et en particulier, aux signaux de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\delta\text{D}$  et  $\text{CH}_4$ . Nous choisissons de regarder ces signaux d'une part car ils ont été auparavant utilisés pour produire des datations orbitales ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  : Petit et al., 1999 ; Dreyfus et al., 2007) ;  $\delta\text{D}$  : Waelbroeck et al., 1995 ;  $\text{CH}_4$  : Ruddiman and Raymo, 2003). D'autre part, ce sont des signaux influencés par les variations climatiques. Nous avons abordé dans le Chapitre I, l'impact de la précession sur le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  en lien avec l'intensité du cycle hydrologique aux tropiques (Landaï et al., 2010b). De plus, le  $\delta\text{D}$  et le  $\text{CH}_4$  sont fortement marqués par les variations à l'échelle glaciaire-interglaciaire puisqu'ils représentent, le climat de l'Antarctique dans le cas du  $\delta\text{D}$  (i.e. Jouzel et al., 2007) et un signal répondant de manière complexe aux variations climatiques aux hautes et basses latitudes dans le cas du  $\text{CH}_4$  (Chappellaz et al., 1993 ; Chapitre I).

Ces paramètres sont désormais disponibles sur l'intégralité de l'enregistrement de EDC pour le  $\delta\text{D}$  (Jouzel et al., 2007) et le  $\text{CH}_4$  (Loulergue et al., 2007) et de manière continue entre 300 et 800 ka pour le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Dreyfus et al., 2007) (Figure IV.9). De la même façon que pour les courbes composites de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , nous avons ré-échantillonné tous les 1 kyr ces profils entre 306 et 796 ka et les avons filtrés dans la bande de fréquence 15-50 ka. Marie France Loutre a calculé les relations de phase avec l'indice de précession pour chacun de ces signaux filtrés dans la bande de fréquence 15-50 kyrs (Figure IV. 10).

Nous regardons tout d'abord la relation de phase  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -précession. Le décalage entre les deux paramètres est de l'ordre de 5,5 ka, i.e. proche de ce qui est observé sur la dernière déglaciation (Dreyfus et al., 2007). Un décalage supérieur à 7 ka est observé pour les intervalles de temps 418-435 ka et 735-750 ka. Ces périodes coïncident avec celles où nous avons identifiés des écarts importants dans la relation de phase  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ -insolation. Nous pouvons interpréter de deux manières ces résultats : soit la datation EDC3 est fautive sur ces périodes de temps, soit les augmentations identifiées dans la relation de phase du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  avec leurs cibles orbitales respectives sont liées au contexte climatique environnant qui affecte potentiellement à la fois le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (associé à l'excentricité ?).

L'absence de lien avec les variations climatiques est confirmée dans la relation de phase «  $\delta\text{D}$ -précession » et «  $\text{CH}_4$ -précession » (Figure IV.10). Nous voyons que dans le cas des deux paramètres, le décalage signal-précession varie entre 0 et 10 ka pour l'ensemble de la période d'étude mais les variations importantes ne correspondent pas de manière systématique aux périodes de temps 390-450 ka, 640-670 ka et 725-760 ka. En particulier une augmentation progressive des décalages de phase à la fois pour le  $\delta\text{D}$  et le  $\text{CH}_4$  est observée entre 650-750 ka et 425-490 ka alors qu'un saut d'une amplitude de 10 ka se produit autour de 500 ka dans le cas du  $\delta\text{D}$ . Nos résultats suggèrent également que le lien «précession- $\text{CH}_4$ » et «précession- $\delta\text{D}$ » est complexe et varie davantage que pour le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  entre 300-800 ka. Cela confirme le fait qu'ils ne sont pas des outils de calage orbital robustes pour la période de temps, au moins pour la période 300-800 ka.

Au final, nous interprétons les décalages de phase importants observés dans les couples  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ -insolation locale et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -précession comme représentatifs de problèmes potentiels dans la datation officielle EDC3 du forage de glace.

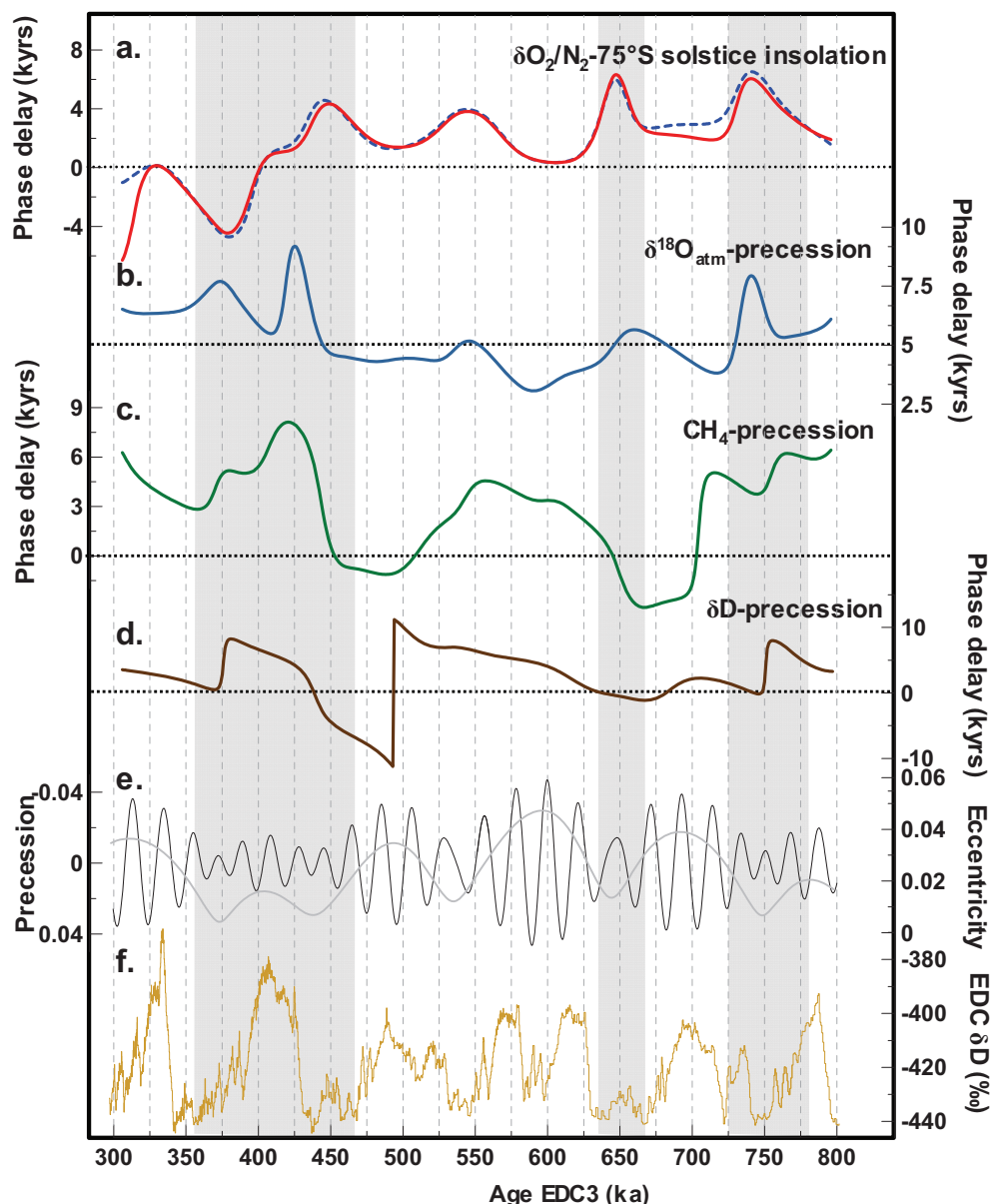


Figure IV.10. Phase delay between 300 and 800 ka between a.  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (filtered component centred at 15-50 ka) and 75°S solstice insolation, b.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (filtered component centred at 15-50 kyr) and precession, c.  $\delta\text{D}$  (filtered component centred at 15-50 ka and precession). : e. precession, d. EDC  $\delta\text{D}$  (Jouzel et al., 2007). The periods highlighted in grey are the same as Figure IV.6. For each phase delays displayed, the “0 kyr-level” is indicated except for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ /precession for which the “5kyr-level” is indicated. Such a phase delay correspond to estimates from Dreyfus et al. (2007).

## 2.6. Le $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ du forage EDC comme outil de datation orbitale ? Une application sur la période de temps 350-540 ka

### 2.6.1. Contexte

Nous avons montré que le niveau de cohérence entre le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et l’insolation locale au 21 décembre semble en lien avec l’intensité du signal d’excentricité qui module l’amplitude des variations de la précession. Lorsque cette dernière est faible, la correspondance pic à pic des deux signaux devient ambiguë et les différences de phase entre les deux paramètres s’élèvent à plus de 4 ka par rapport à un déphasage moyen de 2 ka sur la période de temps considérée.



Nous illustrons ici les différences de durée que cela peut engendrer pour des événements climatiques à l'échelle glaciaire-interglaciaire si une datation par calage orbital est effectuée. En particulier, nous focalisons sur la période de temps 350-540 ka qui couvre les MIS 11, 12 et 13. Cet exercice est motivé par un intérêt tout particulier pour le MIS 11 pour plusieurs raisons :

- l'enregistrement de EDC a permis de mettre en évidence que les périodes interglaciaires antérieures à 430 000 ans sont moins « chaudes » que les suivantes (à l'exception du MIS 19) et le MIS 11 représente le premier de ces interglaciaires dits « chauds »,
- le MIS 11 est considéré comme un bon analogue à la situation dans laquelle évolue actuellement le système climatique : il présente une configuration orbitale semblable à celle de l'Holocène et des dizaines de milliers d'années à venir car il est caractérisé en particulier par une excentricité particulièrement faible (e.g. Loutre and Berger, 2000 ; Figure IV.11),
- le MIS 11 semble être un interglaciaire particulièrement long mais sa durée en fonction des datations produites varie de plusieurs milliers d'années (Figure IV.11). La communauté EPICA (2004) définit une période interglaciaire comme la période de temps pour laquelle le profil de  $\delta D$  enregistre des valeurs au dessus du seuil -403‰, e.g. la valeur actuelle moyenne de  $\delta D$ . De cette manière, la durée du MIS 11 est estimée à 28 ka d'après EDC2, la première datation proposée par la communauté EPICA (2004) basée sur un modèle purement glaciologique. Sa durée a ensuite été réévaluée à 31 ka d'après EDC3 (Parrenin et al., 2007a) qui est contrainte en plus du modèle d'écoulement de la glace, par des marqueurs d'âge définis par l'enregistrement de teneur en air avec une incertitude de 4 ka. En suivant une méthode d'ajustement orbital via le signal de teneur en air uniquement, D. Raynaud (comm. Pers.) propose une durée du MIS 11 égale à 25 kys.

C'est dans ce contexte, en lien également avec les analyses effectuées dans les paragraphes précédents, que nous avons trouvé intéressant de tester l'utilisation du signal de  $\delta O_2/N_2$  de EDC comme outil de datation orbitale vis-à-vis de la durée du MIS 11. Nous élargissons la période de temps étudiée aux MIS 12 et 13 qui se produisent dans un contexte orbital caractérisé par une excentricité plus forte. Nous pourrions ainsi comparer les résultats obtenus dans deux cas de figure différents en termes d'excentricité et voir l'impact que cela peut avoir sur la durée des événements.

### 2.6.2. Résultats

Nous avons suivi une approche similaire à la démarche de Kawamura et al. (2007b) en calant le signal de  $\delta O_2/N_2$  sur la courbe d'insolation à 75°S au 21 décembre, par une identification « pic à pic » pour définir des points de calage entre les deux signaux. Pour la période de temps 360-430 ka, nous proposons deux calages différents (Figure IV.11) puisque cette identification est ambiguë (cf. § 2.4.2). Par exemple, pour un point de calage identifié à 400 ka dans le signal  $\delta O_2/N_2$ , deux contreparties peuvent être identifiées dans le signal d'insolation et la différence temporelle entre ces deux pics atteint 18 ka, entraînant une incertitude proche de 10 kys sur la datation.

Par contre nous ne rencontrons aucun problème d'identification des pics pour la période de temps 450-550 ka. Nous avons conscience que les deux identifications « pic à pic » que nous proposons sont subjectives. Elles représentent volontairement des calages extrêmes car le but recherché ici n'est pas d'évaluer tous les calages possibles mais de mettre en évidence les conséquences que cela engendre sur l'incertitude associée à une datation orbitale basée sur le  $\delta O_2/N_2$  et en particulier dans ce cas de figure, sur la durée du MIS 11.

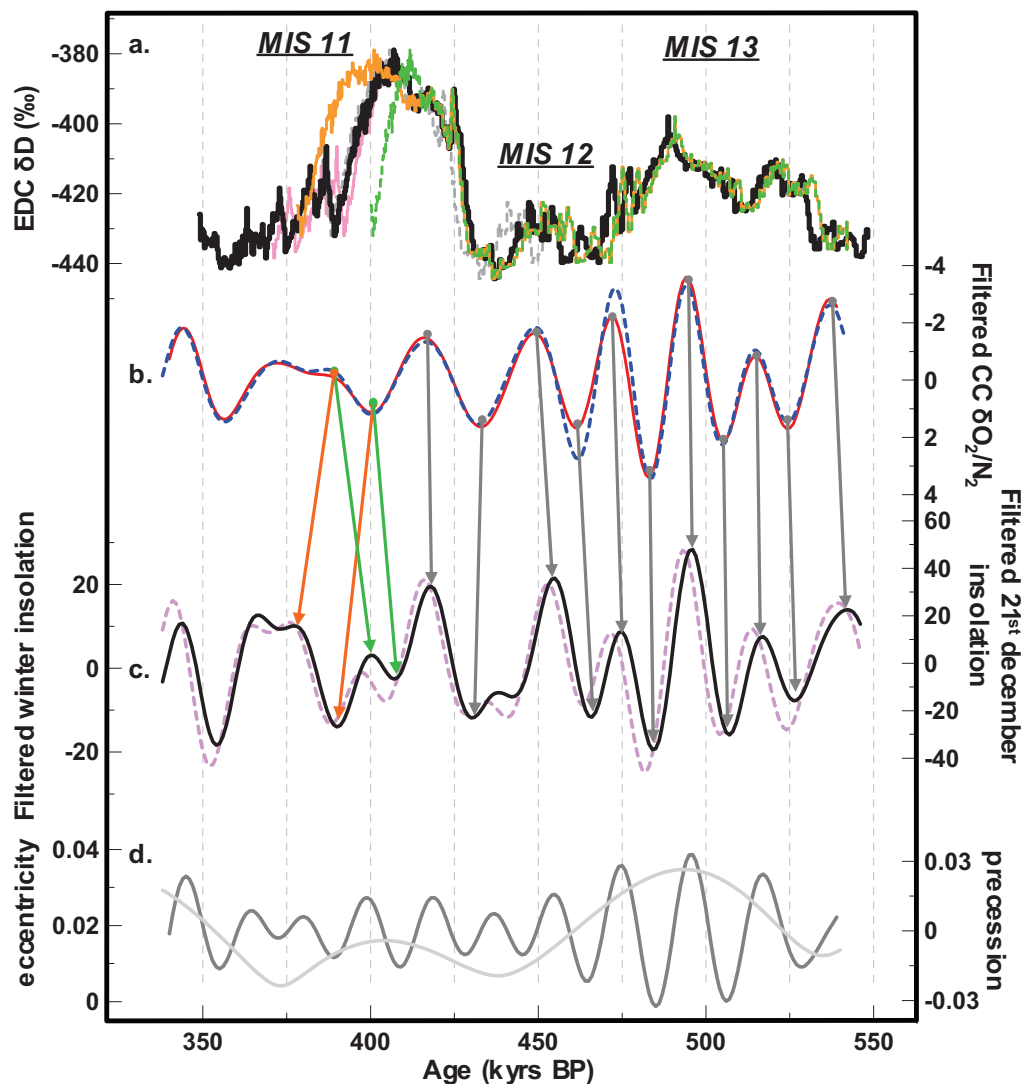


Figure IV.11. Testing the dating of the EDC ice core over MIS 11 - MIS 13:

a. EDC  $\delta D$  profile (Jouzel et al., 2007) on various chronologies:

- the official EDC3 (black line, Parrenin et al., 2007a),

- EDC2 (dotted grey line; EPICA c.m., 2004),

- Dating deduced from EDC  $\delta O_2/N_2$ ; due to discrepancy between over  $\delta O_2/N_2$  and insolation 21<sup>st</sup> December curves over MIS 11, two possible age scales are proposed (orange and dashed green curves).

- Dating deduced from air content (pink line; D. Raynaud, pers. comm.),

b. 21<sup>st</sup> December insolation at 75°S (black curve) and 21st december-21st march local insolation (pink dashed curve). Both curves are filtered in the frequency band 15-50 ka,

c. EDC  $\delta O_2/N_2$  CC-1 (red curve) and CC-2 (dashed blue curve) filtered in the frequency band 15-50 ka.

d. precession parameter.

Arrows indicated mid-slope tie points; two possibilities of matching EDC  $\delta O_2/N_2$  and 21<sup>st</sup> december local insulations are indicated over MIS 11 (orange and green arrows). Except over MIS 11, peak-to peak identification is unequivocal making the definition of corresponding mid-slopes tie points between the two curves evident.

Au final, les calages que nous proposons engendrent soit un allongement de la durée du MIS 11, i.e. 40 kyrs au lieu des 31 kyrs d'après la datation EDC3, soit un raccourcissement, i.e. 20 ka, tandis que la durée du MIS 13 ne se voit pas affectée de manière significative (~2 kyrs). Nous avons fait un zoom ici sur la période de temps 350-500 ka mais des difficultés pour le calage des deux courbes apparaissent également pour la période de temps 635-700 ka où un

double pic est identifié dans le  $\delta O_2/N_2$  tandis que l'insolation locale ne montre qu'un seul pic (Figure IV.8). L'insolation locale intégrée entre le 21 décembre et le 21 mars est superposée à l'insolation locale au solstice d'été dans la Figure IV.11. Nous ne déduisons pas de nouvelle datation en calant sur ce signal, le  $\delta O_2/N_2$  de EDC mais remarquons tout de même que cela engendrerait en moyenne un décalage vers des âges plus récents de 2 kyrs par rapport aux âges de EDC3.

Ces estimations de durée sur le MIS 11 ont été utilisées par K. Pol dont le travail de recherche consiste à étudier la variabilité climatique au sein des interglaciaires et en particulier au sein du MIS 11. Pour s'assurer de la robustesse des périodicités mises en évidence dans le signal de  $\delta D$ , elle a testé l'influence de la datation sur ces analyses spectrales. Nos différentes estimations lui procurent une « fenêtre raisonnable » de durée du MIS 11 pour les analyses spectrales effectuées. Son article en préparation est présenté dans l'Annexe 6.

### 2.7. Conclusions et perspectives

L'initiative de Gabrielle Dreyfus de mesurer des échantillons stockés sur le site de forage puis rapatriés et conservés à  $-50^\circ C$  nous permet de proposer deux courbes composites de  $\delta O_2/N_2$  en corrigeant de l'effet de perte de gaz les deux séries de mesures effectuées sur de la glace conservée dans des chambres froides à  $-25^\circ C$ . Nous avons utilisé ces deux courbes et nous mettons en évidence que l'utilisation d'une correction plutôt que l'autre n'a pas d'influence significative pour discuter l'utilisation de ce paramètre comme outil de datation aux échelles de temps orbitales.

Nous avons étudié la possibilité de dériver une chronologie orbitale basée sur le fort lien qui existe entre la précession et le  $\delta O_2/N_2$ , de la même façon que ce qui a été fait précédemment à Dome F (Kawamura et al., 2007b), Vostok (Bender, 2002 ; Suwa et Bender, 2008a) et GISP 2 (Suwa et Bender, 2008b). Nous montrons que la corrélation de l'enregistrement de  $\delta O_2/N_2$  est meilleure en prenant pour cible orbitale une courbe d'insolation locale intégrée plutôt que la courbe d'insolation locale au 21 décembre. L'utilisation d'une courbe plutôt que l'autre engendre des décalages de l'ordre de 2 kyrs en terme absolu mais n'influence pas la durée des événements (e.g. MIS 12-13). Cependant, ce résultat mériterait d'être approfondi en testant d'autres types d'intégration d'insolation locale. Il soulève également la question suivante : si l'on considère que le  $\delta O_2/N_2$  est associé aux paramètres de surface de la neige, le métamorphisme de la neige en surface est-il plutôt influencé par le maximum d'intensité d'ensoleillement ou par la durée de fortes intensités d'ensoleillement ? Il est enfin concevable qu'une petite modulation de phase soit liée à des facteurs qui ne sont pas associés aux variations d'insolations (processus dans le névé ?) et qu'elle puisse varier dans le temps.

Nous mettons en évidence que pour les périodes 390-450 ka, 640-670 ka et 725-760 ka, correspondant à des variations faibles d'excentricité, l'identification « pic à pic » est complexe et peut engendrer des incertitudes aussi fortes que 10 ka dans le cadre d'une datation orbitale. Il convient désormais d'expliquer pourquoi l'excentricité peut jouer un tel rôle sur la relation  $\delta O_2/N_2$  et insolation locale. L'excentricité module l'amplitude de la précession climatique et amortit ainsi l'insolation journalière. L'empreinte sur le signal de  $\delta O_2/N_2$  peut alors être affaiblie et est potentiellement perdue dans le bruit de mesure puis ensuite le filtrage de la série de données. Des séries de données de  $\delta O_2/N_2$  sur de la glace stockée à  $-50^\circ C$  sont indispensables pour contraindre la datation de ces périodes de temps. K. Kawamura a produit de nouvelles mesures

qui semblent permettre de palier à ce problème. Cela amène à reconsidérer la durée du MIS 11 et à le raccourcir d'environ 9 kyrs (Kawamura et al., 2009).

Finalement, nous restons prudents quant à l'utilisation de l'enregistrement de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  de EDC comme outil pour l'établissement d'une datation orbitale le long du forage de glace entre 300 et 800 ka. Cela ne nous permettrait pas d'améliorer l'incertitude de datation estimée à 4 kyrs entre 300 et 400 ka et 6 kyrs à partir de 400 ka pour EDC3 (Parrenin et al., 2007). Cependant, la ressemblance entre les deux enregistrements reste évidente et nous permet d'utiliser le signal de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  pour identifier des périodes de temps pour lesquelles la datation EDC3 doit être améliorée, i.e. 390-450 ka, 640-670 ka et 725-760 ka. Ces résultats sont confirmés par l'identification d'anomalies semblables pour ces mêmes périodes dans la relation de phase  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -précession. Récemment, une étude présente une datation orbitale de Vostok issue de la teneur en air entre 150 et 400 ka en accord à moins de 3 kyrs près en moyenne avec une datation basée sur le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Lipenkov et al., 2009). Ces résultats ouvrent la perspective d'une utilisation conjointe de ces deux signaux afin d'apporter des contraintes sur la datation du forage de Dome C.

Les nouvelles mesures effectuées sur de la glace stockée à Dome C et analysées directement après son rapatriement du site montrent clairement une perte préférentielle d'oxygène qui affecte le rapport  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Ne connaissant pas précisément l'histoire en température des premières séries d'échantillons mesurés, nous avons dû effectuer des corrections qui s'avèrent subjectives. Pour de futures mesures de  $\text{O}_2/\text{N}_2$  dans les forages profonds, il est absolument nécessaire que le suivi des conditions et temps de stockage des échantillons se fasse de manière plus rigoureuse. Mieux encore, afin de s'affranchir de ces corrections, il faut envisager **(i)** d'améliorer la conservation des échantillons avec des chambres « ultra » froides ( $-50^\circ\text{C}$ ) **(ii)** analyser l'air piégé dans la glace plus rapidement après le forage, **(iii)** soit encore, effectuer l'extraction des gaz piégés dans la glace directement sur le site de forage. Cette dernière éventualité nécessite un travail préparatoire et sur le terrain important (mise en place d'une ligne d'extraction des gaz sur le site de forage, choix, test et conditionnement des bouteilles qui pourraient contenir les gaz, précaution lors du transport lors du rapatriement des échantillons gaz) mais ne doit pas être négligée.

Un article rédigé par Amaelle Landais reprend en détails les résultats issus de l'exploitation du signal de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  mesuré sur la glace de Dome C et présente ainsi, les limites associées à l'utilisation du  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  pour produire une datation orbitale de EDC mais le potentiel également de cet outil pour mettre en évidence les intervalles où des problèmes persistent dans la datation des forages de glace. Il est présenté dans l'Annexe 7.

### **3. Synchronisation des carottes de glace NorthGRIP et EDML par l'utilisation conjointe du $\delta^{18}\text{O}$ de $\text{O}_2$ et du $\text{CH}_4$ mesurés dans l'air piégé dans la glace (75-123 000 ans)**

L'établissement d'une datation commune entre les forages de NorthGRIP et EDML a fait l'objet d'un article publié dans la revue scientifique *Quaternary Science Reviews* en janvier 2010. Avant de présenter cet article, nous revenons sur les motivations d'obtenir un cadre chronologique commun pour une période de temps couvrant le MIS 5 et sur le choix des forages profonds utilisés.

### 3.1. Stratégie d'étude

Grâce à l'enregistrement continu de NorthGRIP qui a révélé des variations climatiques rapides dès l'entrée en glaciation (NorthGRIP c. m., 2004), il est possible d'étudier le schéma de bascule bipolaire sur la totalité de la dernière période glaciaire ainsi que sa mise en place il y a environ 116 ka. Cette problématique nécessite de construire un cadre chronologique commun entre les enregistrements groenlandais et antarctique. Ce travail a été effectué de manière continue jusqu'à 90 ka en utilisant l'enregistrement de GISP2 comme référence groenlandaise (Bender et al., 1994b; Blunier et Brook, 2001). Au delà, les signaux de  $\delta^{15}\text{N}$  et de  $\text{CH}_4$  mesurés dans l'air de Vostok ont été utilisés pour étudier la relation de phase nord-sud à 105 ka (Caillon et al., 2003) tandis que Landais et al. (2006b) ont déterminé une chronologie commune entre NorthGRIP et Vostok pour discuter de la séquence d'événements pendant l'entrée en glaciation. Cependant, ces derniers ont été limités par une incertitude de l'ordre de 1000 à 2500 ans liée à une basse résolution des enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (1500 ans) associée à l'incertitude attachée à l'estimation du  $\Delta\text{age}$  à Vostok.

En effet, cette incertitude représente finalement la source d'erreur la plus importante lors de travaux de synchronisation des carottes de glace (e.g. Blunier et al., 2007). Il est donc important de sélectionner un site antarctique avec un taux d'accumulation suffisamment élevé pour minimiser le  $\Delta\text{age}$  associé et de faire des mesures à haute résolution à la fois de méthane et de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Les carottes antarctiques de Byrd, de Law Dome et Siple Dome ont de forts taux d'accumulation mais ne remontent pas au-delà de 90 000 ans. De plus, elles ont permis l'identification des contreparties antarctiques uniquement sur les longs et grands événements abrupts enregistrés au Groenland (Blunier and Brook, 2001 ; Brook et al., 2005). Depuis, les carottes EPICA offrent des enregistrements plus fins des événements rapides en Antarctique, les AIM (EPICA c. m., 2006 ; Jouzel et al., 2007 ; Stenni et al., 2010).

En raison d'un taux d'accumulation plus important, l'enregistrement de EDML bénéficie d'un  $\Delta\text{age}$  deux à trois fois plus petit que celui des sites antarctiques centraux tels que Vostok ou Dome C et donc d'une incertitude associée plus petite (Louergue et al., 2007). Typiquement le  $\Delta\text{age}$  de EDC est estimé à 2200 ans pour l'Holocène et de 5500 ans pour le DMG alors que pour EDML, le modèle de densification du névé produit un  $\Delta\text{age}$  de l'ordre de 700 ans à l'Holocène et de 1800 ans au DMG (Louergue et al., 2007).

La datation GICC05 par comptage de couches annuelles est disponible actuellement jusqu'à 60 ka (Svensson et al., 2008). Au-delà, la datation de NorthGRIP « ss09sea » repose uniquement sur un modèle d'écoulement glaciologique. C'est pourquoi nous avons pris le parti dans ce travail de transférer l'enregistrement de NorthGRIP sur la datation EDML1 via les marqueurs stratigraphiques  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et méthane.

### 3.2. Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and $\text{CH}_4$ measurements over MIS5 (75-123 kyr)

*Article publié dans la revue Quaternary Science Reviews (1-2, 222-234, 2010).*

**Résumé:** La communauté EPICA a mis en évidence grâce aux récentes données résultant des forages de EDML et de NorthGRIP que la bascule climatique entre l'Antarctique et le Groenland, révélée auparavant uniquement pour quelques événements climatiques de large ampleur (Blunier



et al., 1998 ; Blunier and Brook, 1999), est une caractéristique des événements rapides du MIS 3 entre 25 et 50 ka (EPICA-community-members, 2006). Ainsi, l'étude des enregistrements isotopiques révèle un couplage systématique et une relation linéaire entre l'amplitude du réchauffement des événements rapides antarctiques (AIM) et la durée de la phase froide des événements de Dansgaard-Oeschger enregistrés au Groenland.

Il est désormais nécessaire d'étendre la description de cette bascule bipolaire à l'ensemble de la période glaciaire et en particulier depuis l'entrée en glaciation. En effet, la compréhension des conditions de déclenchement de ce schéma reste à déterminer, en particulier dans un contexte climatique qui correspond à des conditions intermédiaires entre l'interglaciaire précédent et les conditions glaciaires extrêmes des MIS 3 et 2. Pour cela, il est nécessaire dans un premier lieu de construire une datation commune entre les enregistrements climatiques du Groenland et de l'Antarctique.

La synchronisation des enregistrements climatiques au Groenland et en Antarctique peut être établie par l'utilisation de traceurs atmosphériques globaux que sont la composition isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) et la concentration en méthane ( $\text{CH}_4$ ) mesurées dans l'air piégé dans la glace. Ainsi, nous présentons dans cet article, de nouveaux enregistrements du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de la concentration en méthane mesurés dans l'air piégé dans les glaces de EDML (68-147 ka, Figure 1) et de NorthGRIP (70-123 ka, Figure 2) pour la période de temps couvrant 73 à 123 ka. Alors que des variations de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  à l'échelle millénaire ont été mises en évidence auparavant dans la carotte de NorthGRIP (Landais et al., 2007) et à Siple Dome (Severinghaus et al., 2009) la résolution de nos mesures nous permet également de les identifier sur le MIS 5 dans l'enregistrement de EDML. De plus, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  apporte des points de calages supplémentaires quand le  $\text{CH}_4$  ne présente pas de variations assez fortes. Ainsi, nous avons utilisé de manière conjointe le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et le  $\text{CH}_4$  pour produire une datation « gaz » commune aux deux forages (Figure 3). Puis par l'utilisation d'un modèle de densification de névé nous avons estimé les variations respectives de  $\Delta\text{age}$  le long de chaque enregistrement. Grâce à son taux d'accumulation neigeuse plus élevé que sur les sites du plateau central de l'Antarctique, le site de EDML permet d'obtenir un  $\Delta\text{age}$  plus petit et donc une datation commune « glace » entachée d'une incertitude réduite. Ainsi nous avons produit une synchronisation de la carotte de EDML et de NorthGRIP couvrant le début de la dernière période glaciaire avec une incertitude au début des événements rapides de DO 20 à 24 de l'ordre de 200-300 ans seulement (Figure 5).

Cette synchronisation permet d'étendre le travail publié dans EPICA c. m. (2006) en mettant en évidence que dès l'entrée en glaciation, les événements groenlandais ont une contrepartie en Antarctique. Si une relation linéaire permet de relier l'amplitude de réchauffement en Antarctique et la durée de la phase froide au Groenland pour les événements de DO courts (EPICA c. m., 2006), nous montrons que pour les GS particulièrement longs (i.e. GS 22), une nouvelle structure se met en place entre les deux hémisphères et le réchauffement en antarctique cesse, en accord avec la théorie de la bascule bipolaire (Stocker et Johnsen, 2003 ; Figure 6). Nous reprenons et approfondissons ces résultats dans le Chapitre V.





# Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and $\text{CH}_4$ measurements over MIS5 (80–123 kyr)

E. Capron<sup>a,\*</sup>, A. Landais<sup>a</sup>, B. Lemieux-Dudon<sup>b</sup>, A. Schilt<sup>c</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>a</sup>, D. Buiron<sup>b</sup>, J. Chappellaz<sup>b</sup>, D. Dahl-Jensen<sup>d</sup>, S. Johnsen<sup>d</sup>, M. Leuenberger<sup>c</sup>, L. Loulergue<sup>b</sup>, H. Oerter<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Institut Pierre-Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS-UJF, 38400 St Martin d'Hères, France

<sup>c</sup> Climate and Environmental Physics, Physics Institute, and Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>d</sup> Department of Geophysics, Julianes Maries Vej 30, University of Copenhagen, 2100 Copenhagen, Denmark

<sup>e</sup> Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 12 December 2008

Received in revised form

20 July 2009

Accepted 22 July 2009

## ABSTRACT

Water isotope records from the EPICA Dronning Maud Land (EDML) and the NorthGRIP ice cores have revealed a one to one coupling between Antarctic Isotope Maxima (AIM) and Greenland Dansgaard-Oeschger (DO) events back to 50 kyr. In order to explore if this north–south coupling is persistent over Marine Isotopic Stage 5 (MIS 5), a common timescale must first be constructed.

Here, we present new records of  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and methane ( $\text{CH}_4$ ) measured in the air trapped in ice from the EDML (68–147 kyr) and NorthGRIP (70–123 kyr) ice cores. We demonstrate that, through the period of interest,  $\text{CH}_4$  records alone are not sufficient to construct a common gas timescale between the two cores. Millennial-scale variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  are evidenced over MIS 5 both on the Antarctic and Greenland ice cores and are coupled to  $\text{CH}_4$  profiles to synchronise the NorthGRIP and EDML records. They are shown to be a precious tool for ice core synchronisation.

With this new dating strategy, we produce the first continuous and accurate sequence of the north–south climatic dynamics on a common ice timescale for the last glacial inception and the first DO events of MIS 5, reducing relative dating uncertainties to an accuracy of a few centuries at the onset of DO events 24 to 20. This EDML–NorthGRIP synchronisation provides new firm evidence that the bipolar seesaw is a pervasive pattern from the beginning of the glacial period. The relationship between Antarctic warming amplitudes and their concurrent Greenland stadial duration highlights the particularity of DO event 21 and its Antarctic counterpart. Our results suggest a smaller Southern Ocean warming rate for this long DO event compared to DO events of MIS 3.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Since its discovery in Greenland ice cores (Dansgaard et al., 1984) the millennial climatic variability of the last glacial period has been increasingly documented at all latitudes (e.g. Voelker, 2002; Wang et al., 2008). Ice core records from Greenland and Antarctica have revealed the phase relationships between the Dansgaard-Oeschger events (hereafter DO events) recorded in the Northern Hemisphere and their Southern counterparts, the so-called Antarctic Isotope Maxima (AIM) (Bender et al., 1994; Jouzel et al., 1994; Blunier et al., 1998; Bender et al., 1999; Blunier and Brook, 2001; EPICA community members, 2006). The Antarctic

temperature as recorded by the water isotopes increases slowly during cold Greenland stadials. This bipolar seesaw is understood to reflect the impact of the north–south heat redistribution through thermohaline circulation changes and thermal inertia of the Southern Ocean (Stocker and Johnsen, 2003; Knutti et al., 2004).

The aforementioned studies mainly concentrated on the sequence of events during MIS 2 and 3, from the middle of the last glacial period to the deglaciation, when DO events are relatively short and frequent (i.e. 17 DO events between 60 and 10 kyr). By contrast, DO events are less frequent during MIS 4 and 5 (i.e. 8 DO events between 110 and 60 kyr) and only one study presents a work going back to DO event 21 (Blunier and Brook, 2001). It is of primary importance to characterise the bipolar structure of millennial-scale variability at its onset, during the glacial inception, i.e. at a period with small ice sheet extent (–40 m sea level relative to present; Waelbroeck et al., 2002; Bintanja et al., 2005)

\* Corresponding author. Tel.: +33 169082702; fax: +33 169087716.  
E-mail address: [emilie.capron@lscce.ipsl.fr](mailto:emilie.capron@lscce.ipsl.fr) (E. Capron).

as well as the climate dynamics during the long DO events 19, 20 and 21 of MIS 4–5. This requires a reliable Greenland ice core record extending back to MIS 5. The recently drilled NorthGRIP ice core (75.10 °N, 42.32 °W, 2917 meters above sea level (m a.s.l.), 17.5 cm w. e. yr<sup>-1</sup>, NorthGRIP-community-members, 2004) now provides an undisturbed record of the past 123 kyr (NorthGRIP-community-members, 2004) with the opportunity to establish an absolute timescale based on layer counting for the entire glacial period. The Greenland Ice Core Chronology (GICC05) is now available for the last 60 kyr (Svensson et al., 2008). Thanks to limited thinning, the NorthGRIP ice core provides a high resolution reference for climatic variability at the very beginning of the last glacial period including the first DO event 25.

Identifying sequences of events requires a common and precise Greenland/Antarctic ice core timescale that can be obtained through global atmospheric tracers such as isotopic composition of atmospheric oxygen,  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  and methane (in the following,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\text{CH}_4$  respectively; Blunier et al., 1998; Blunier and Brook, 2001; EPICA community members, 2006; Blunier et al., 2007). The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signal is a complex signal integrating changes of the global ice volume (Sowers et al., 1993), biosphere productivity and hydrological cycle (Bender et al., 1994; Leuenberger, 1997; Severinghaus et al., 2009; Landais et al., 2010). Atmospheric  $\text{CH}_4$  concentration responds very fast to a change in the production of  $\text{CH}_4$  and so, abrupt Greenland DO warmings are associated with sharp  $\text{CH}_4$  rises within 50 yr (Chappellaz et al., 1993; Severinghaus et al., 1998; Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006). Nitrogen isotopes measured in the air trapped in the ice can be used as a complementary tool to identify the onset of DO events directly in the gas records of Greenland ice cores (Severinghaus et al., 1998; Blunier and Brook, 2001; Landais et al., 2004; Huber et al., 2006).

After an initial attempt based on the use of nitrogen and argon isotopes and limited to DO event 24 (Caillon et al., 2003), a first common dating of Antarctic (Vostok) and Greenland (NorthGRIP) ice cores over MIS 5 has been constructed using  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measured in air trapped in ice (Landais et al., 2006b). Within age scale uncertainties, DO events 23 and 24 were suggested to exhibit a north/south seesaw behaviour. This study was not fully conclusive on the DO event 25 which has no apparent counterpart in the Vostok  $\delta\text{D}$  profile. However, these analyses were limited by several key points. First, the north–south correlation was built through low resolution records of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (1500 yr in Vostok) leading to large uncertainties in the determination of tie points (1000–2500 yr); second, the surface characteristics of the Vostok site (low accumulation rate – 2.2 cm water equivalent (w.e) yr<sup>-1</sup> and temperature – 55 °C) limit the detection of Antarctic events in the water isotopic profile despite the 100 yr resolution of the measurements (Petit et al., 1999); third, these extreme surface conditions of the Vostok site lead to a strong age difference between ice and gas at the same depth, hereafter noted  $\Delta\text{age}$ , reaching up to 5000 yr with a 20% uncertainty and thus contributing to a large uncertainty in the north–south synchronisation of the water isotopic records.

The EPICA Dronning Maud Land (hereafter noted as EDML – 75.00°S, 0.07°E, 2882 m a.s.l., 6.4 cm w.e.yr<sup>-1</sup>, EPICA community members, 2006) ice core has been recently retrieved in the Atlantic sector of East Antarctica. Because of its relatively high accumulation rate and temperature, it allows increasing the temporal resolution with respect to Vostok. Moreover, the EDML  $\Delta\text{age}$  is estimated to be less than 2000 yr, i.e. 2–3 times smaller than at central Antarctic sites such as Vostok or Dome C (Louergue et al., 2007). The current EDML1 ice chronology (Ruth et al., 2007) has been derived by synchronising the EDML and EPICA Dome C (EDC) ice core records on the EDC3 glaciological age scale (the EDC3 age scale is described in Parrenin et al., 2007), using volcanic horizons and dust peaks (Severi et al., 2007).

In this paper, we present in Section 2, available and new high resolution (100 yrs) records of  $\text{CH}_4$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  over MIS 4 and 5 on the NorthGRIP and EDML ice cores and highlight significant millennial-scale variability in the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record. In Section 3, we describe our methodology to infer tie points between the NorthGRIP and EDML gas records from the combined measurements of  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . We emphasize the added value of high resolution  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records for this synchronisation. The uncertainty associated with the EDML  $\Delta\text{age}$  calculation is then discussed. Finally, we propose a common timescale for EDML and NorthGRIP gas records based on the EDML1 chronology as a reference (Ruth et al., 2007). We improve the accuracy of the north–south synchronisation of water isotopic records and this permit to discuss the north–south sequence of the rapid climate variability in the first part of the last glacial period (Section 4).

## 2. Data

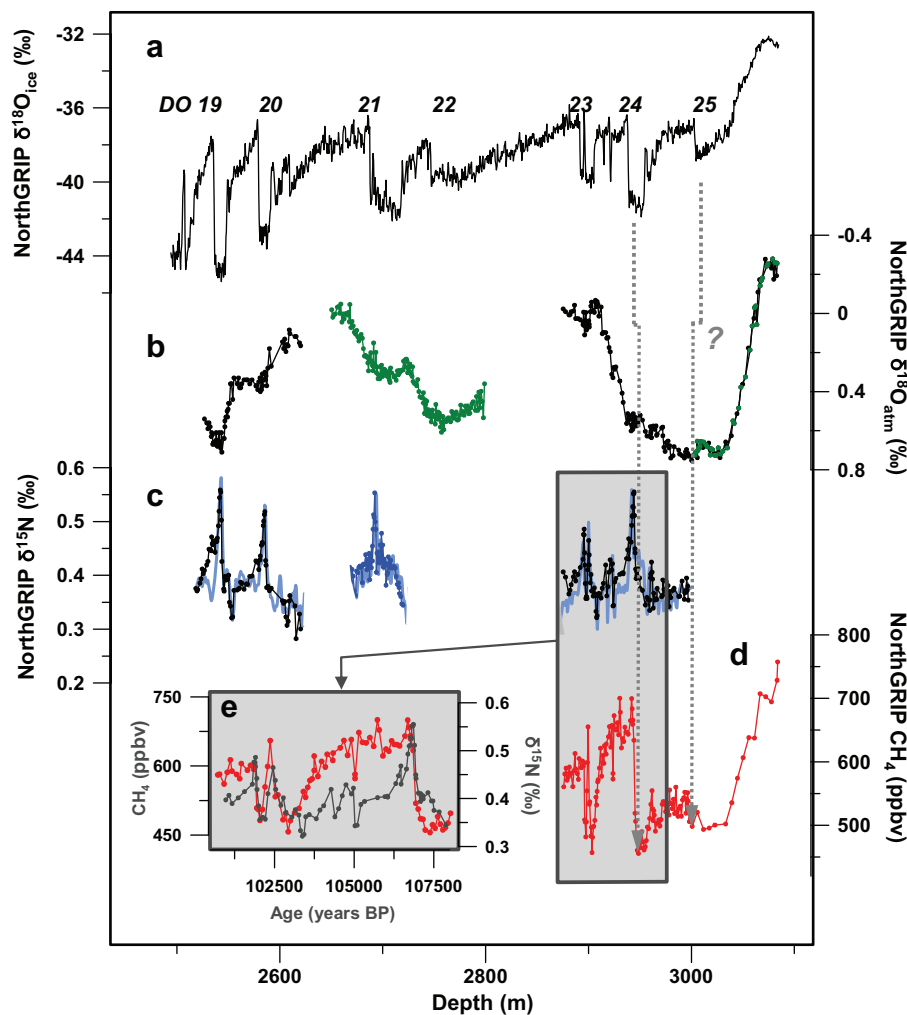
### 2.1. $\text{CH}_4$ measurements

$\text{CH}_4$  measurements were conducted at Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble) and at the University of Bern. The analytical methods of  $\text{CH}_4$  measurements are detailed in Spahni et al. (2005) and Louergue et al. (2008). They lead to a 10-ppbv mean measurement uncertainty (Chappellaz et al., 1997). We present the first  $\text{CH}_4$  measurements performed over the bottom part of the NorthGRIP ice core: 150 samples from the NorthGRIP ice core over the depth range 2276–3084 m (1 m depth resolution) were analysed.  $\text{CH}_4$  concentrations vary from 757 to 450 ppbv and cover the time interval between the last glacial inception and DO event 23 (Fig. 1). Combining 160 samples analysed at LGGE with the 112 measurements conducted at Bern on the EDML ice core, the mean depth resolution is about 2 m for the EDML  $\text{CH}_4$  record over the depth range 1828–2394 m.

Based on the official gas timescale published in Louergue et al. (2007), the EDML  $\text{CH}_4$  profile offers a record with mean temporal resolution of 190 yr, comparable to the 210 yr average resolution for EDC (Louergue et al., 2008). The glacial inception is clearly visible as a steady regular  $\text{CH}_4$  decrease from 725 ppbv to 448 ppbv as well as the fluctuations linked to DO events already shown in several Antarctic ice cores (e.g. Byrd station, Blunier et al., 1998; Blunier and Brook, 2001; EDC, Louergue et al., 2008; Fig. 1).

### 2.2. $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measured in the air trapped in the ice: analytical procedure and results

The isotopic and elementary compositions of trapped air ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ) have been measured at Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE). To complete the high resolution NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data sets published in Landais et al. (2007) and Landais et al. (2006b) over DO events 18, 19, and 20 (1–2 m resolution), DO events 23, 24 (1–2 m resolution) and 25 (5 m resolution) respectively, additional measurements were performed over DO events 21, 22 and 25 on 215 depth levels (1 m resolution). On the EDML ice core, measurements are reported from 145 depth levels between 1829 and 2426 m, i.e. covering MIS 4 and 5, with a 4 m resolution. Published  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  measurements (Landais et al., 2004, 2006b, 2007) used a manual melt refreeze air extraction technique combined with isotopic ratio measurements on a MAT 252 (Finnigan) (see Landais et al., 2003 for analytical procedure). New measurements have been performed using an automated melt extraction technique of air with water trapped at –90 °C. Samples were then analysed with a Delta V Plus (ThermoElectron Corporation) mass spectrometer. Results are reported with respect to atmospheric air. Corrections for pressure imbalance



**Fig. 1.** NorthGRIP climate records plotted versus depth. (a)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , proxy of local temperature (NorthGRIP community members, 2004). (b)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data; new measurements in green, data from Landais et al. (2006b, 2007) in black. Note that the measurements over the bottom part of the NorthGRIP ice core were performed through two different air extraction techniques and show a good agreement (Landais et al., 2010). (c)  $\delta^{15}\text{N}$  measurements over DO events 19, 20, 21, 23, 24 (in black: Landais et al., 2004; Landais et al., 2005, new data in dark blue), modelled  $\delta^{15}\text{N}$  in light blue (Goujon et al., 2003). (d)  $\text{CH}_4$  measurements. (e) Focus on the time interval corresponding to DO events 23 and 24. Within a few centimetres corresponding to less than 100 yrs,  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{15}\text{N}$  increase in concert at the onsets of interstadials (Severinghaus et al., 1998; Severinghaus and Brook, 1999; Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006; Landais et al., 2006b; Grachev et al., 2007; Grachev et al., 2009). Assuming that this is the case for all DO events,  $\delta^{15}\text{N}$  measurements on the NorthGRIP ice core can be used to identify the onset of DO events 19, 20 and 21 in the gas phase when  $\text{CH}_4$  measurements are missing. The grey dotted arrow around DO event 24 relates the gas and ice records at the onset of DO event 24 interstadial; the grey dotted arrow around DO event 25 shows the ambiguous identification of this event in the gas phase through the  $\text{CH}_4$  profile as the sequence of events seems opposite to the classical  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/\text{CH}_4$  relationship illustrated here with the DO event 24.

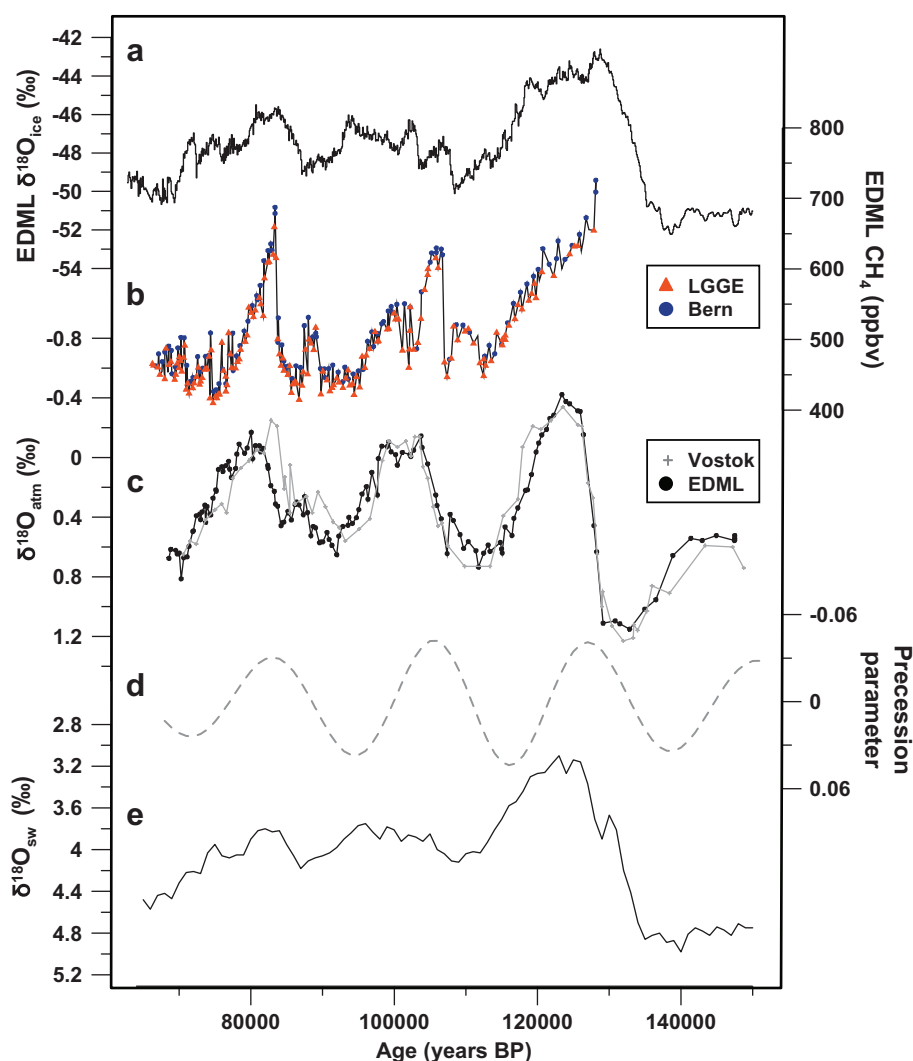
and chemical interferences of  $\text{CO}_2$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  are applied to improve measurement precision (details in Severinghaus et al., 2001; Landais et al., 2003). Note that comparison of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements over DO event 25 with the two different air extraction techniques show an excellent agreement (Fig. 1b; Landais et al., 2010).

NorthGRIP raw  $\delta^{18}\text{O}$  data must be corrected for gravitational and thermal isotopic fractionations located in the firn to obtain the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile following corrections procedure described in Landais et al. (2005, 2007). We only corrected EDML  $\delta^{18}\text{O}$  values for gravitational fractionation since the Antarctic counterparts of DO events are neither rapid nor large enough to induce a detectable thermal anomaly (Caillon et al., 2001).

NorthGRIP measurements of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  have been corrected from the progressive gas loss during ice core storage (Landais et al., 2003; Severinghaus and Battle, 2006; Suwa and Bender, 2008) using  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  data, (for details see Landais et al., 2008). No correction for gas loss was applied on the EDML data set because values remain around  $-12\text{‰}$  which is significantly more than the  $-30\text{‰}$  observed for badly

preserved ice (Landais et al., 2003). The final uncertainty (based on systematic duplicate measurements) is  $0.06\text{‰}$  for EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements and  $0.03\text{‰}$  for NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . The final  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  uncertainty is higher at EDML compared to NorthGRIP since (1) EDML  $\delta^{15}\text{N}$  duplicate measurements (unpublished data) used for gravitational signal correction of  $\delta^{18}\text{O}$  values show a stronger variability ( $0.02\text{‰}$ ) than NorthGRIP  $\delta^{15}\text{N}$  measurements ( $0.007\text{‰}$ ) and (2) some NorthGRIP data (less than 5%) were discarded when associated reproducibility was too large.

Given the global character of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , orbital-scale variations related to precession are common to the Vostok, EDML and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signals (Figs. 1 and 2; Bender et al., 1994; Petit et al., 1999; Shackleton, 2000; Dreyfus et al., 2007; Landais et al., 2010). Despite the absence of a timescale synchronisation, the good overlap between Vostok and EDML signals proves that the EDML ice core is undisturbed down to 2426 m depth and offers at least 149 kyr of continuous climatic history. Millennial-scale variability, already evidenced over MIS 4 ( $0.15\text{‰}$  in 1000 yr) in the NorthGRIP ice core (Landais et al., 2007) and in Antarctica



**Fig. 2.** (a) EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (EPICA community members, 2006) on EDML1 timescale (Ruth et al., 2007). (b)  $\text{CH}_4$  measurements (blue circles, University of Bern; red triangles, LGGE). (c) EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements (black circles) superimposed on Vostok  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (grey crosses) measurements displayed on the original GT4 timescale (Petit et al., 1999). EDML gas measurements are displayed on the EDML gas timescale from Loulergue et al. (2007). (d) Precession parameter (Laskar et al., 2004). (e)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (Lisiecki and Raymo, 2005).

(Severinghaus et al., 2009), is clearly evidenced over DO events 19 and 20 in the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signal. This millennial-scale variability superimposed to the long term evolution is also present over MIS 5, on DO events 21, 22, 23 and 24 for both NorthGRIP and EDML ice cores.

Fig. 1 presents a new data set of 59 duplicate measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  between 2680 m and 2710 m depth with a mean resolution of 1 m on the air trapped in the NorthGRIP ice. The  $\delta^{15}\text{N}$  profile shows a rapid variation of  $0.15\text{‰}$  at 2694 m depth. This positive anomaly depicted in the  $\delta^{15}\text{N}$  profile is the result of thermal fractionation associated with the onset of DO event 21 and is recorded 6–7 m deeper than the corresponding increase of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  as expected from firnification model (Fig. 1c; Goujon et al., 2003).

### 3. Construction of a common timescale between EDML and NorthGRIP ice cores

#### 3.1. Construction of a common gas timescale based on $\text{CH}_4$ and $\delta^{15}\text{N}$ profiles

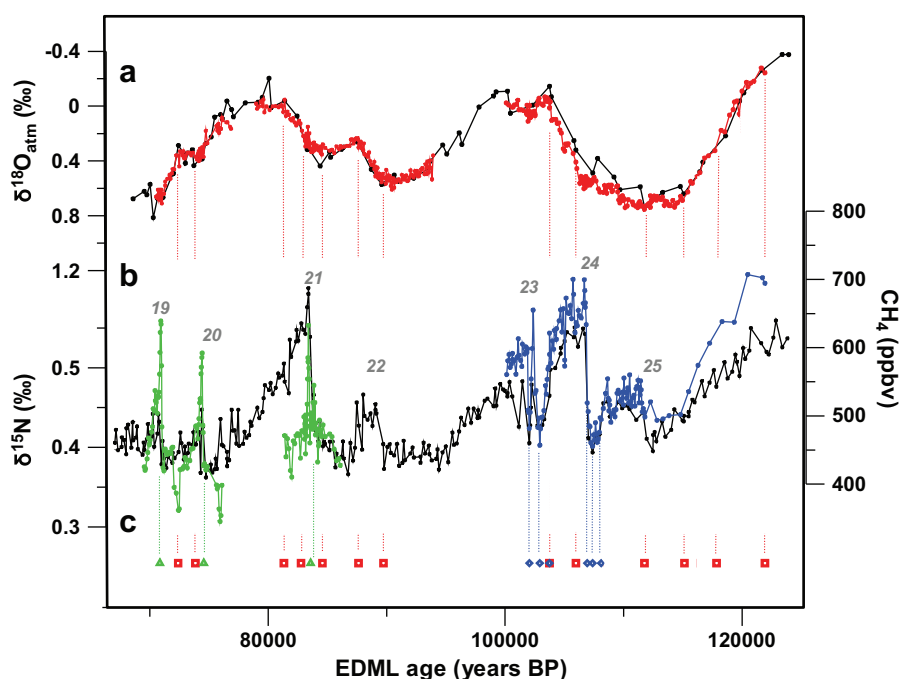
We first define tie points using only  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{15}\text{N}$  measurements as stratigraphic markers (Fig. 3). The sharp  $\text{CH}_4$  transitions enable us to clearly define tie points between the two cores,

corresponding to the mid point of each  $\text{CH}_4$  sharp increase and decrease. The strong DO event 24 can be precisely constrained through tie points at the onset and at the end of this event with an uncertainty of 290 yr (procedure for error estimate is detailed in the Appendix).

DO event 21 is also clearly seen in the EDML  $\text{CH}_4$  record. In the absence of  $\text{CH}_4$  measurements in the NorthGRIP ice core over this time period, we used the corresponding record of  $\delta^{15}\text{N}$  of nitrogen in the gas trapped in the ice since  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{15}\text{N}$  increase in concert within few decades at the beginning of DO events (Fig. 1e; Severinghaus et al., 1998; Severinghaus and Brook, 1999; Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006; Grachev et al., 2007, 2009). This leads to a precise tie point at the onset of DO event 21 associated with a mean uncertainty of 150 yr (Fig. 3; Table 1).

Correlations are less clear for the other DO events. The  $\text{CH}_4$  signature of DO events 19 and 20 is not obvious in the EDML record as already observed in other Antarctic ice cores (Blunier and Brook, 2001). It is tempting to assign the 70–80 ppbv  $\text{CH}_4$  variations observed at 71.0 and 74.7 kyr to the onset of DO events 19 and 20, respectively. However,  $\text{CH}_4$  variations of the same magnitude are observed between 75.6 and 77.5 kyr in the absence of any significant climatic change, which questions this possible attribution.





**Fig. 3.** EDML-NorthGRIP gas records synchronisation on the interval 70–123 kyr. (a)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  synchronisation between EDML (black dotted curve) and NorthGRIP (red dotted curve). (b) Synchronisation for the rapid temperature increases associated with DO events 19–25 (numbered in grey) through EDML  $\text{CH}_4$  record (black dotted curve), NorthGRIP  $\delta^{15}\text{N}$  record (green curve) and NorthGRIP  $\text{CH}_4$  record (blue curve). (c) Gas age tie points corresponding to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  matching (red squares) and  $\delta^{15}\text{N}/\text{CH}_4$  (green triangles) or  $\text{CH}_4$  matching (blue diamonds). Those gas tie points are highlighted with vertical lines (same colour code).

The second problem is the onset of DO event 23. While the short precursor-type peak preceding the long warm phase of DO event 23 is clearly identified in the NorthGRIP record with a 150 ppbv change, the EDML record shows a double peak with a maximum amplitude of only 50 ppbv. The small amplitude difference of this short DO event in Antarctica could be partly explained by the existence of an interhemispheric gradient that attenuates  $\text{CH}_4$

**Table 1**

Gas tie points used to correlate NorthGRIP and EDML records by minimizing the area between the NorthGRIP and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\text{CH}_4$  records and associated uncertainties. Note that synchronisation uncertainties are minimal for DO events 19, 20 and 21 thanks to the use of  $\delta^{15}\text{N}$  (see Section 3.3.2).

	NG depth (m)	EDML depth (m)	EDML age (yrs BP)	Gas tracers	Uncertainties (yrs)
1	2544.0	1860	70853	$\delta^{15}\text{N}/\text{CH}_4$ (DO 19)	140
2	2552.5	1880.7	72401	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	440
3	2581.4	1902.2	73858	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	260
4	2586.4	1914.3	74563	$\delta^{15}\text{N}/\text{CH}_4$ (DO 20)	160
5	2667.1	1995.4	81325	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	970
6	2680.6	2011.6	82766	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	180
7	2694	2021.6	83578	$\delta^{15}\text{N}/\text{CH}_4$ (DO 21)	150
8	2704.4	2034.3	84577	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1220
9	2721.9	2068.9	87627	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	570
10	2759.1	2091.5	89729	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1160
11	2897.4	2198.0	102046	$\text{CH}_4$	290
12	2903.4	2204.5	102930	$\text{CH}_4$ (DO 23)	290
13	2911.7	2209.9	103747	$\text{CH}_4/\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	290
14	2932.6	2224.9	105971	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1000
15	2945.2	2230.4	106935	$\text{CH}_4$	290
16	2948.5	2233.8	107382	$\text{CH}_4$ (DO 24)	290
17	2958.5	2239.0	108115	$\text{CH}_4$	290
18	3000.3	2259.9	111759	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1000
19	3036.9	2285.5	115147	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	880
20	3053.3	2303.3	117860	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1110
21	3073.1	2333.2	121929	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1970

amplitude variations recorded in the Southern Hemisphere (Chappellaz et al., 1997; Dällenbach et al., 2000) and more likely by a stronger signal attenuation of fast atmospheric  $\text{CH}_4$  variations recorded in the EDML ice core due to a lower accumulation rate compared to the NorthGRIP one. In fact, the  $\text{CH}_4$  signature associated with DO events is attenuated during the enclosure processes in the ice (Spahni et al., 2003). Indeed, we estimate EDML  $\text{CH}_4$  signal attenuation almost 3 times higher than at NorthGRIP by taking into account their respective surface characteristics using the approach of Spahni et al. (2003). Finally, considering the construction of the EDC and EDML gas timescales based on  $\text{CH}_4$  records between 60 and 140 kyr (Loulergue, 2007), we reject the second peak as a precursor of the DO event 23. This would indeed imply a 1 kyr discrepancy between EDC and EDML gas age scales and, thus, contradict the firnification physics.

Third, it is tempting to identify the onset of DO event 25 as the 50 ppbv increase of  $\text{CH}_4$  at 3000 m depth in the NorthGRIP ice core and match it with the similar  $\text{CH}_4$  increase in the EDML record at 112.5 kyr. However, Fig. 1 shows that this increase in  $\text{CH}_4$  occurs at a shallower depth than the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase corresponding to the onset of DO event 25 in the NorthGRIP ice core. This would mean that the  $\text{CH}_4$  increase lags by several centuries the surface temperature change. Such asynchrony in the  $\text{CH}_4$  and Greenland temperature challenges the observed synchronicity between the two signals for younger events and prevents us to use confidently the corresponding EDML  $\text{CH}_4$  increase as a constraint for the onset of DO event 25.

Finally, matching EDML and NorthGRIP  $\text{CH}_4$  records over the glacial inception is not possible. Indeed, the NorthGRIP ice core does not record the whole MIS 5e period (NorthGRIP community members, 2004) so that the peak  $\text{CH}_4$  maximum cannot be identified on this ice core to provide a firm tie point. A direct matching of absolute  $\text{CH}_4$  values between Antarctic and Greenland ice cores is not possible due to expected large changes in the interglacial interhemispheric gradient.

Summarizing, using only CH<sub>4</sub> and  $\delta^{15}\text{N}$  profiles does not bring sufficient dating constraints to construct the EDML–NorthGRIP synchronisation (1) for the time interval 84–95 kyr which cover the Greenland rapid event, DO 22, and (2) prior to 108 kyr. Note, however, that when CH<sub>4</sub> data will become available over DO event 22 at NorthGRIP, it should enable to improve the synchronisation over the first aforementioned period.

### 3.2. Combining $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and CH<sub>4</sub> record to construct a common timescale

To complement tie points defined with CH<sub>4</sub> records, we identify control points (maxima, minima and mid-slopes) from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records of NorthGRIP and EDML. In addition to the large amplitude variations linked with precession (Petit et al., 1999), we benefit from the superimposed millennial-scale variations which provide precise constraints over several DO events (Fig. 3; Table 1). As an example, over the 84–95 kyr period, the millennial-scale evolution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  permits to define several tie points (Table 1): the long term decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  accelerates strongly over the warm phase of DO event 22, followed by stable values during the stadial 21 and finally  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  shows a strong decrease again during the warm phase of DO event 21.

During DO event 20, the long term  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  increase is interrupted at 73.7 kyr when it remains constant until 72.4 kyr before a new long term decrease starts. The change in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  slope provides constraints over DO event 20 and confirms that the rapid 70–80 ppbv increase observed in the CH<sub>4</sub> record corresponds to the onset of the event. During the stadial preceding DO event 19, both NorthGRIP and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sharply increase and then decrease during the first part of the interstadial. This observation leads to the definition of an additional tie point, fully confirming the tie point suggested by the CH<sub>4</sub> records at 71.0 kyr.

Contrary to CH<sub>4</sub>,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is not affected by an interhemispheric gradient and this allows a synchronisation of the EDML and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records over the last glacial inception. Since the NorthGRIP ice core does not reach back to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  minimum corresponding to MIS 5e, we match directly EDML and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  absolute values along the glacial inception (Appendix). Supposing that a shift between the NorthGRIP and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profiles can exist after CH<sub>4</sub> record synchronisation as for the 105–115 kyr interval, it leads to larger uncertainties compared to time periods where CH<sub>4</sub> profiles are used or when  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  extrema are clearly identified in the EDML and NorthGRIP records. This has been taken into account in the calculation of gas matching uncertainties (Table 1, Appendix) and in the determination of the north–south relationship over the first DO event 25 (Section 5; Table 2).

Finally, we derive a common gas chronology by using a linear interpolation of the depth levels over the 21 tie points linking the NorthGRIP gas depth to the EDML1 timescale (Table 1). This gas record synchronisation is associated with uncertainties determined by the resolution of the records and the visual choice of the tie

points. For estimating the latter, ten different synchronisations have been generated using the Analyseries program (Paillard et al., 1996; see the Appendix for details).

### 3.3. Transfer from the gas timescale to an ice timescale: $\Delta\text{age}$ estimate

The ice age–gas age difference ( $\Delta\text{age}$ ) has to be estimated for both NorthGRIP and EDML ice cores.  $\Delta\text{age}$  is calculated using firnification models (Herron and Langway, 1980; Barnola et al., 1991; Schwander et al., 1997; Arnaud et al., 2000; Goujon et al., 2003). These models have been empirically validated over a range of modern polar surface conditions (annual mean surface temperature between  $-55.5^\circ\text{C}$  and  $-19^\circ\text{C}$ , accumulation rates between  $2.1\text{ cm w.e.yr}^{-1}$  and  $139.9\text{ cm w.e.yr}^{-1}$ ).

Those firnification models can be tested using nitrogen isotopes measured in the air trapped in the ice since their fractionation only depend on physical processes in the firn. During period with no rapid temperature changes ( $<0.02\text{ Kyr}^{-1}$ ),  $\delta^{15}\text{N}$  in the firn column is only affected by gravitational fractionation and brings information on the Diffusive Column Height (DCH) through the barometric equation (Craig et al., 1988; Sowers et al., 1992):

$$\delta^{15}\text{N} = \Delta m g Z / RT \quad (1)$$

where  $\Delta m$  is the mass difference between  $^{15}\text{N}$  and  $^{14}\text{N}$  ( $\text{gmol}^{-1}$ ),  $g$  is the gravitation acceleration ( $\text{ms}^{-2}$ ),  $Z$ , the DCH (m),  $R$ , the gas constant ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) and  $T$ , the firn temperature (K). In Greenland, it has been shown that transient thermal gradients in the firn during the rapid surface temperature changes associated with DO events lead to additional variations of  $\delta^{15}\text{N}$  trapped in the ice through thermal fractionation (Severinghaus et al., 1998).

The NorthGRIP  $\Delta\text{age}$  was calculated with the firnification and heat diffusion model from Goujon et al. (2003). When forced by the variations of temperature derived from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , the same firn densification model was shown to capture correctly the evolution of  $\delta^{15}\text{N}$  variations (Fig. 1, Landais et al., 2008). This good agreement leads to a 10% uncertainty on  $\Delta\text{age}$  estimate (less than 100 yr) for the NorthGRIP ice core resulting from sensitivities studies of Arnaud et al. (2000) and Goujon et al. (2003).

The EDML  $\Delta\text{age}$  was calculated over the last 150 kyr by running the same firn densification model (Goujon et al., 2003; Louergue et al., 2007). Classically, the model is forced by a temperature and accumulation rate scenario (hereafter noted Scenario 1 following Louergue et al., 2007) deduced from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  following the equations prescribed in EPICA community members (Supplementary material, 2006). The EDML glacial-interglacial surface characteristics lie within the ranges of temperature and accumulation rate of present-day studied firns. However, as for other inland Antarctic sites, a strong mismatch between measured and modelled  $\delta^{15}\text{N}$  was depicted at EDML over the deglaciation and the last glacial period (Caillon et al., 2003; Landais et al., 2006a; Capron et al., 2008). Such a mismatch casts doubts on the correct modelling of the DCH, thus on a correct estimate of  $\Delta\text{age}$  for the EDML ice core. We conclude that a 10% uncertainty on the EDML  $\Delta\text{age}$  estimate is not realistic. In the following, we will discuss three different approaches to constrain as precisely as possible the EDML  $\Delta\text{age}$  uncertainty, questioning temperature and accumulation scenarios as well as the firn model physics.

#### 3.3.1. Estimate of EDML $\Delta\text{age}$ uncertainties through independent markers in the gas and ice phases

Louergue et al. (2007) evaluated their  $\Delta\text{age}$  estimate by using independent markers in the ice ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $^{10}\text{Be}$ ) and in the gas (CH<sub>4</sub>) at 40.4 kyr. (Yiou et al., 1997; Guillou et al., 2004; Raisbeck

**Table 2**

Quantification of the lag between the beginning of the Antarctic temperature increase over AIM events and the onset of corresponding DO events. The associated uncertainty is also shown in Fig. 5 (grey bars).

	Phasing	Uncertainty (years)
DO/AIM 20	1570	300
DO/AIM 21	3360	230
DO/AIM 22	760	610
DO/AIM 23	720	450
DO/AIM 24	1500	330
DO/AIM 25	500	1030



et al., 2007). They suggested that the modelled  $\Delta$ age at 40.4 kyr is too large by about 15%. To match the modelled and estimated  $\Delta$ age, Louergue et al. (2007) ran the firn densification model with a new scenario proposing a larger accumulation rate during glacial period (defined as Scenario 4) compared to the initial accumulation estimate derived from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (Scenario 1, EPICA community members, Supplementary material, 2006). If we extrapolate this method to the whole EDML timescale, we obtain a mean standard deviation between the two  $\Delta$ age estimates (inferred from Scenario 1 and Scenario 4, Fig. 5b) of less than 100 yr. Limits in the approach of Louergue et al. (2007) concern several aspects: (1) they assume that the physics of firn densification in the model is correct for both sites, (2) they assume that the mismatch between EDML and EDC gas chronologies could only result from accumulation rate parameterisations. Although such approach was suitable to produce a roughly coherent gas chronology for both EPICA cores, it does not claim to provide the final answer on  $\Delta$ age estimates. In addition, although  $\Delta$ age estimates are relatively well constrained at the location of the  $^{10}\text{Be}$  peak (through matching with the GICC05 timescale), their extrapolation to other depths of both sites, and in particular over MIS 4 and MIS 5, remains poorly constrained.

### 3.3.2. Estimate of EDML $\Delta$ age uncertainties through variations of the forcing scenarios of the firnification model

The common chronology between EDML and NorthGRIP for MIS 2 and MIS 3 (EPICA community members, 2006) has a relative dating uncertainty of 400–800 yr mostly due to  $\Delta$ age estimate. This uncertainty has been estimated considering that the  $\Delta$ age uncertainty originates only from the uncertainty of the input parameters (Blunier et al., 2007). Using exactly the same approach, we show on Fig. 5b the range of possible EDML  $\Delta$ age, applying  $\pm 25\%$  on accumulation (equivalent to a  $\pm 4^\circ\text{C}$  uncertainty on surface temperature) for both Scenario 1 and Scenario 4 from Louergue et al. (2007). This estimate does not account for firnification model physics and may therefore underestimate the true  $\Delta$ age uncertainty.

### 3.3.3. Uncertainty on EDML $\Delta$ age using $\delta^{15}\text{N}$ data

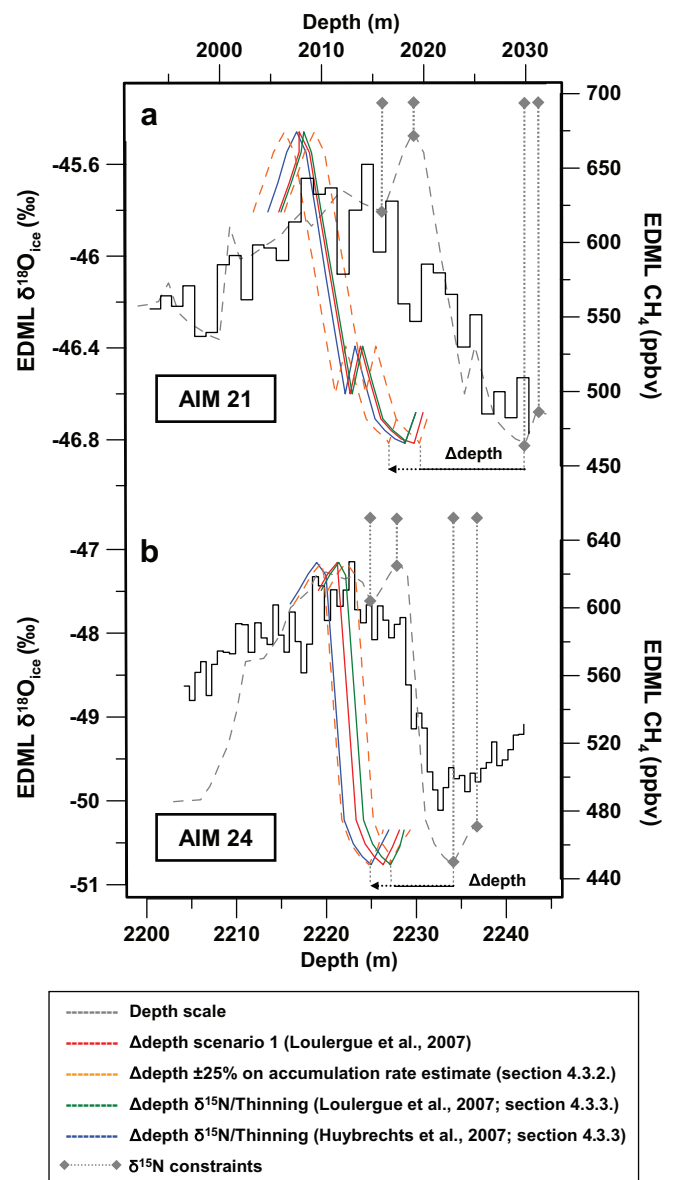
Using the firnification model, the simulated  $\delta^{15}\text{N}$  is larger by 5–15% than the EDML measured values over MIS 4 and 5 (unpublished data). This clearly questions the validity of this model both for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\Delta$ age. Here, we present an alternative method to estimate  $\Delta$ age by using  $\delta^{15}\text{N}$  as a proxy of Lock-In-Depth (LID) (e.g. Sowers et al., 1992; Blunier et al., 2004; Bender et al., 2006). This approach enables us to discuss the phasing between the AIM and the onset of the rapid  $\text{CH}_4$  increases (as a marker for the rapid warming of DO event in Greenland) on the EDML depth scale. The method is the following:

- First, we deduce the LID from the  $\delta^{15}\text{N}$  data points over each interval (Fig. 4) using the barometric equation (Equation (1)) and considering only gravitational fractionation. Here we have chosen to display only  $\delta^{15}\text{N}$  data corresponding to the onset of DO 21 and 24 (see caption of Fig. 4) for determining the corresponding  $\Delta$ depth.
- Second, the  $\Delta$ depth for a depth  $z$  (depth difference between two synchronous events) is calculated through the following equation:

$$\Delta\text{depth}(z) = \text{LID}(z) \times 0.7 \times T(z) \quad (4)$$

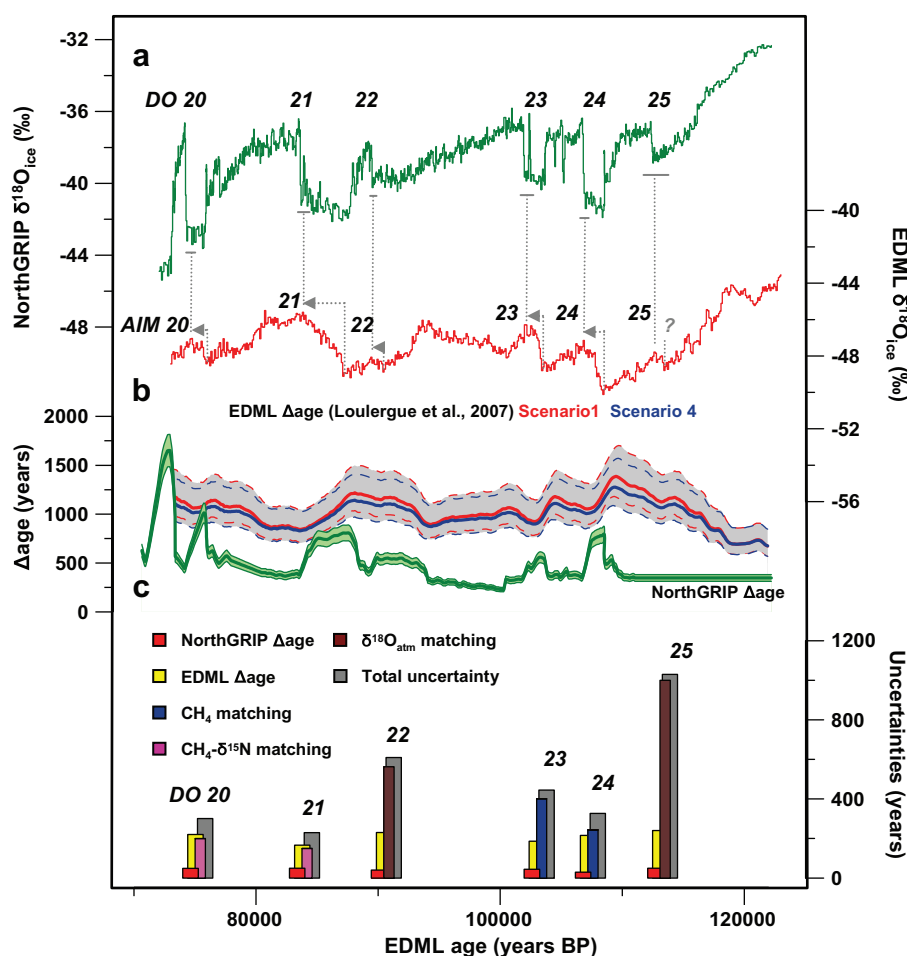
Assuming that it is equivalent to the LID adjusted for compaction of the firn with a densification factor of 0.7 (Barnola et al., 1991) and a thinning factor noted  $T$ , which represents the ratio between the in-situ annual layer thickness on the initial annual layer thickness.

The error on  $\Delta$ depth estimate arises from uncertainties on (i) the depth of the convective zone, the upper part of the firn where the



**Fig. 4.** Comparison of EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (black)/ $\text{CH}_4$  (original in grey) phasing obtained by the different methods of Section 3.3 over Greenland DO events 21 and 24 and their Antarctic counterparts, AIM 21 (a) and AIM 24 (b). For  $\Delta$ depth calculations (Section 3.3.3), the location of  $\delta^{15}\text{N}$  constraints (grey diamonds) have been taken at the onset and at the end of the rapid  $\text{CH}_4$  increases. The corresponding shifted  $\text{CH}_4$  curves are displayed in blue and green for  $\Delta$ depth calculations using the thinning estimates from Huybrechts et al. (2007) and Louergue et al. (2007) respectively. The red shifted  $\text{CH}_4$  curve was obtained using the depth-age correspondence of Louergue et al. (2007) calculated through firnification modelling (Goujon et al., 2003). The two dashed orange shifted  $\text{CH}_4$  curves result from an uncertainty of 25% on accumulation rate used to calculate  $\Delta$ depth with the firnification model (Section 3.3.2). The red, blue and green shifted  $\text{CH}_4$  curves are systematically within the range depicted by the two orange shifted  $\text{CH}_4$  curves so that the method depicted in Section 3.3.2 is shown to capture realistically the upper limit for  $\Delta$ depth, hence  $\Delta$ age uncertainty range.

well-mixed air has the same composition as the atmosphere and (ii) the thinning function. In equation (4), we have assumed that the convective zone is negligible by directly linking  $\delta^{15}\text{N}$  to the LID. Large convective zones may exist in modern Antarctic sites with very low accumulation rates and temperatures (Caillon et al., 2001; Kawamura et al., 2006). The occurrence of past convective zones was inferred from the mismatch between the LID simulated by the firnification model and the systematically smaller LID deduced from  $\delta^{15}\text{N}$  data (i.e. Caillon et al., 2001; Kawamura et al., 2006;



**Fig. 5.** Construction of a common ice timescale based on EDML1 for the NorthGRIP and EDML records. (a) NorthGRIP and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  records. Grey arrows and grey vertical bars represent the phase relationship between onsets of AIM and DO events. (b) EDML (red curve) and NorthGRIP (green curve)  $\Delta\text{age}$  within their ranges of uncertainty (10% of  $\Delta\text{age}$  for NorthGRIP; for EDML – see Section 3.3.2). We extrapolate Scenario 1 and Scenario 4 used in Louergue et al. (2007) to obtain  $\Delta\text{age}$  estimates for EDML. (c) Uncertainty of the synchronisation at the onset of the DO events: the red and yellow bars correspond respectively to the NorthGRIP and EDML  $\Delta\text{age}$  uncertainties. The gas synchronisation uncertainty depending on the stratigraphic tool used: CH<sub>4</sub> matching uncertainty, blue bar;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  matching uncertainty, brown bars and  $\delta^{15}\text{N}/\text{CH}_4$  matching uncertainty, pink bars. The total uncertainty (grey bars) has been calculated by adding in quadrature all different uncertainties detailed above (Values are given Table 2).

Landais et al., 2006a, Dreyfus et al., 2010). The maximum depth of the convective zone corresponds to a situation where the model-data mismatch is compatible with a correct  $\Delta\text{age}$  simulation within the range of uncertainty of the input parameters, i.e. to the situation already depicted in Section 4.3.2. Here, by assuming no convective zone at EDML, we consider an extreme case and therefore a maximum uncertainty on the  $\Delta\text{age}$  determination.

We first evaluate the uncertainty on the thinning function by comparing the different available estimates. First, using a 2D glaciological model, Huybrechts et al. (2007) obtained a thinning function decreasing from 0.219 to 0.176 between 2016 m and 2236 m. With an inverse method combining glaciological models with tie points constraints between the EDML and the EDC ice cores, Lemieux-Dudon et al. (2010) find a thinning function decreasing from 0.196 to 0.146 between 2000 m and 2230 m. Finally, the thinning associated to the gas dating obtained by Louergue et al. (2007) varies from 0.194 to 0.143 in the same depth interval. This comparison gives a mean uncertainty of 15% on the thinning function at each depth of MIS 5, similar to earlier estimates (Bender et al., 2006; Parrenin et al., 2007). The  $\Delta\text{depth}$  method is applied on two depth intervals: (1) 2030 m to 2016 m including the rapid CH<sub>4</sub> increase at the onset of DO event 21 and the associated AIM (Fig. 4a) and (2) 2236 m to 2225 m including the rapid CH<sub>4</sub> increase at the onset of DO event 24 and the associated AIM (Fig. 4b). In each case, we used

the  $\delta^{15}\text{N}$  values at the depth levels corresponding respectively to the minimum and the maximum of the rapid CH<sub>4</sub> onset. Then, the corresponding  $\Delta\text{depth}$  was deduced using the two extreme thinning values (Huybrechts et al., 2007; Louergue et al., 2007). This  $\Delta\text{depth}$  calculation permits to depict the sequence of events and especially the relative timing of rapid CH<sub>4</sub> increase and slow  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase on the EDML depth scale (Fig. 4).

The last step is to compare the sequence of events obtained on a depth scale by using the  $\delta^{15}\text{N}$  based method with the previous estimates (Sections 3.3.1 and 3.3.2). The age – depth correspondence for the EDML1 timescale is directly obtained from Ruth et al. (2007) and permits to directly visualize the phasing between the CH<sub>4</sub> increases (i.e. Greenland warming) and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increases (i.e. Antarctica warming) (Fig. 4). The comparison of the phasing between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub> for the different scenarios shows that the uncertainty range obtained from Section 3.3.2 also encompasses the uncertainties of the  $\delta^{15}\text{N}$  based method. Our  $\Delta\text{depth}$  method provides an independent validation of our age scale and of the maximum dating uncertainties for EDML (Fig. 5b; Table 2).

#### 4. Climatic implications

The EDML/NorthGRIP common ice timescale is displayed on Fig. 5. The total uncertainty (Fig. 5c) has been calculated by taking

the quadratic average of uncertainties (i) of  $\Delta$ age for the two cores and (ii) linked with the different gas records tie points. The quantification of the exact phasing between the onsets of Antarctic warmings and rapid DO interstadials in Greenland has an accuracy of a few centuries except for the onset of DO event 25 where the total uncertainty remains higher than 1000 yr (See the Appendix).

From 80 to 123 kyr, this new synchronisation confirms the persistency of a north–south coupling with an Antarctic slow warming preceding Greenland abrupt warming by several centuries to several millennia (Table 2) and allows the extension of the Antarctic Isotope Maximum (AIM) nomenclature initially restricted to MIS 3 (EPICA community members, 2006) back to MIS 5 (Fig. 5a).

The Antarctic temperature increase associated with 5d/5c transition (106.8–108.4 kyr interval on EDML1 timescale) precedes the rapid temperature rise of DO event 24 by  $1500 \pm 330$  yr. This robust result is well constrained by DO event 24 onset tie point inferred from the EDML and NorthGRIP  $\text{CH}_4$  profiles. This phasing is consistent with the 2 kyr ( $\pm 500$  yr) obtained by Caillon et al. (2003) who used the rapid  $\text{CH}_4$  increase recorded in the Vostok air as a proxies for rapid temperature change over Greenland and variations of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  also measured in the Vostok air as proxy for local temperature change. The good agreement between the two methods shows that even if the processes driving changes in  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  are not fully understood in Antarctic ice cores (Landais et al., 2006a), these proxies can be used to detect temperature changes in the gas record as initially proposed by Caillon et al. (2003).

We also provide a description of the north–south coupling for the DO events 20 to 23. For each event, the onset of Antarctic warming leads Greenland abrupt warming, while the maximum of the warming is concomitant at both poles. For DO events 20, 21, 22 and 23, Antarctic temperature begins to increase respectively  $1.7 \pm 0.3$  kyr,  $3.4 \pm 0.2$  kyr,  $0.8 \pm 0.6$  kyr and  $0.9 \pm 0.5$  kyr before the abrupt temperature rise in Greenland. Compared to the pioneering results of Blunier and Brook (2001) over DO event 20 and 21 (respective lags of 1 kyr and 3.2 kyr), we confirm the asynchrony and reduce the uncertainty by more than a factor of 2. For the first time, we describe here the Antarctic counterparts AIM 22 and 25 of the small DO events 22 and 25, marked again by a lead of Antarctica with respect to Greenland for DO event 22. The north–south phasing over DO event 25 cannot however, be firmly determined because our matching uncertainty over the glacial inception is higher than 1 kyr.

MIS 5 lags (0.7–3 kyr) observed between Antarctic temperature increase and the onset of Greenland interstadials are consistent with those observed over MIS 3 (0.5–2 kyr) (EPICA community members, 2006). We confirm that peak warmth occurs in phase in Greenland and Antarctica all over MIS 5, an observation made already by Blunier and Brook (2001) back to 90 kyr. The sequence of millennial-scale climate variability between Greenland and Antarctica is therefore a pervasive characteristic from the first to the last DO event of the glacial period.

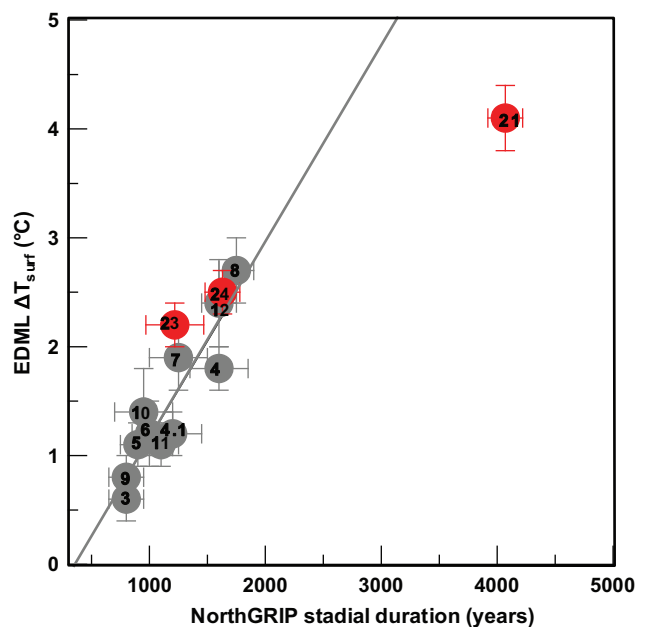
Our results thus contradict the possible existence of a critical threshold in ice sheet volume to induce climatic millennial-scale variability (McManus et al., 1999). Over MIS 3, the stadials before DO events 4, 8 and 12 are associated with major iceberg discharges respectively corresponding to Heinrich events 3, 4 and 5, respectively, whereas no such massive icebergs discharges are evidenced for MIS 5 (Heinrich, 1988; Bond et al., 1992). It challenges the straightforward link between ice volume and climate instabilities.

The bipolar seesaw mechanism is understood by changes in the heat and freshwater flux connected to the onset/collapse of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) and heat accumulation in the Southern Ocean (Stocker and Johnsen, 2003; Knutti et al., 2004). The evidence of a linear relationship between

the warming amplitude of all AIM (inferred from the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) and the concurrent stadial duration in Greenland over MIS 3 validated this theoretical concept (EPICA community members, 2006) but the study was restricted to MIS 3 rapid events. Our new EDML–NorthGRIP timescale enables to investigate this north–south dependency over MIS 5 (Fig. 6). We limit this study to AIM 21, 23, and 24 and their accompanying stadials from NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  considering that our timescale synchronisation is most robust over those rapid events and that a clear seesaw pattern is identified.

Within uncertainties, DO/AIM 23 and 24 lie on the regression line established for MIS 3 rapid events (Fig. 6; EPICA community members, 2006). They are comparable with the MIS 3 largest events, DO/AIM 4, 7, 8 and 12. This similar behaviour for events of MIS 3 and 5 shows that the Antarctic warming rate does not depend on climate background (i.e. different ice sheet volumes, greenhouse gas levels, temperature conditions and orbital configurations). This would support the use of one single characteristic timescale associated to the Southern Ocean heat reservoir to model the thermal bipolar seesaw (Stocker and Johnsen, 2003).

However, we note that AIM/DO 21 event significantly deviates from the linear regression line. The duration of the stadial prior to DO event 21 is exceptionally long (4 kyrs) and the Antarctic warming amplitude ( $4^\circ\text{C}$ ) is the most important over the whole glacial period. This suggests that heat flow from the Southern Ocean is not constant during all AIM events and contradicts the hypothesis presented above of Stocker and Johnsen (2003) who assumed a Southern Ocean heat reservoir with only one characteristic timescale. Previous hypothesis also suggests that for long cessations of the AMOC, new temperature equilibrium in the Southern Ocean would be reached and the warming would become slower or eventually have to cease since the Southern Ocean cannot accumulate heat indefinitely (EPICA community members, 2006). However, within our age scale, the warming rate over AIM event 21



**Fig. 6.** Amplitudes of Antarctic warmings versus the duration of the concurrent stadial in Greenland for MIS 3 rapid events (grey points, EPICA community members, 2006) and for the DO/AIM events of MIS 5, 21, 23 and 24 (red points). The procedure for the determination of Antarctic warming amplitudes and Greenland stadial durations follows EPICA community members (2006). The labels corresponding to DO and AIM events are indicated. The grey line represents the linear fit established for all rapid events from MIS 3 (EPICA community members, 2006). Error bars show the uncertainties on the estimate of Antarctic warming amplitudes and Greenland stadial durations.

seems almost constant all over the stadial period, around two times slower than for AIM events 23 and 24 so that the rapid temperature increase in Greenland occurs when Antarctic is still warming and not on a temperature plateau.

Our new data confirm that the bipolar seesaw is a robust feature associated with the millennial-scale climatic variability of the full duration of the last glacial period. They reveal that Antarctic warming rate and thus the latitudinal heat transport can vary between events, limiting the use of conceptual models to quantitatively describe this phenomenon. More complex models should be used and take into account parameters such as several characteristic timescales, the heat reservoir size or different deep-water formation rates.

## 5. Summary and perspectives

- For the first time, we have combined the millennial-scale variability of both  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records measured at high resolution on two ice cores (EDML and NorthGRIP) to produce a common gas timescale between Greenland and Antarctica with quantified and minimal associated uncertainties over the 70–123 kyr period.
- The accuracy of the ice record synchronisation mainly depends on the  $\Delta\text{age}$  calculation. With a new model-independent method based on  $\delta^{15}\text{N}$  measurements, we have reduced the  $\Delta\text{age}$  uncertainty at EDML to a few hundreds of years, i.e. considerably less than in central Antarctic ice cores (a thousand years).
- We have presented the first continuous north–south synchronisation for the 70–123 kyr time interval and thus extended the study of the north–south climatic asynchrony of Blunier and Brook (2001) and EPICA community members (2006) to the entire sequence of MIS 5 DO events. The onset of millennial-scale warmings in Antarctica has been shown to precede the onset of warming in Greenland by 0.7–3 kyr in agreement with the leads observed over MIS 3.
- While the bipolar seesaw is a clear feature operational from the beginning of the glacial period, the relationship between Antarctic warming amplitudes and the duration of the Greenland concurrent stadials over MIS 5 differs for DO event 21 and other DO events. This suggests variability in the oceanic circulation overturning rate between the rapid events independently of the climate background state. This deserves to be further explored with sensitivity tests run with coupled Ocean–Atmosphere models.
- Isotopic data from East Antarctic sites (Dome C, Jouzel et al., 2007; Dome F, Kawamura et al., 2007) suggest a “shoulder” in  $\delta\text{D}$  or  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  over the glacial inception as a possible counterpart to DO event 25 but the lack of a synchronisation with a Greenland record prevents a precise description of the climatic event sequence. Our synchronisation approach on EDML and NorthGRIP failed to provide a precise synchronisation of EDML and NorthGRIP around DO event 25 and its potential Antarctic counterpart. A definitive status on the set up of this interhemispheric coupling will require (i) high resolution measurements of  $\text{CH}_4$  on the NorthGRIP record, (ii) a reconstruction of the local temperature signal at EDML to assess if the event recorded in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  is a true climatic event considering changes in moisture origin (Stenni et al., 2010) and of surface elevation variations and ice origin changes at the EDML drilling site (EPICA community members, 2006; Huybrechts et al., 2007).
- The future NEEM deep drilling is expected to deliver a Greenland ice core older than MIS 5.4. This ice core would allow expanding the comparison of Greenland–Antarctic climate over the whole last interglacial period and Termination II.

## Acknowledgments

We appreciate helpful discussions with J. Jouzel. We thank F. Parrenin for dating issue discussions and B. Minster, A. Bouygués, and G. Teste for their help on gas measurements. We are grateful to Hubertus Fischer and two anonymous reviewers who helped to improve the manuscript. This work was supported by ANR PICC and ANR NEEM and is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistic was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land). This is EPICA publication no. 231. This work is a contribution to the North Greenland Ice Core Project (NGRIP) directed and organized by the Department of Geophysics at the Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen. It is supported by funding agencies in Denmark (SNF), Belgium (FNRS-CFB), France (IPEV and INSU/CNRS), Germany (AWI), Iceland (RannIs), Japan (MEXT), Sweden (SPRS), Switzerland (SNF) and the USA (NSF, Office of Polar Programs). This is LSCE contribution number 4008.

## Appendix. Error estimate linked to our gas records synchronisation

Ice cores synchronisation through global gas records is affected by several sources of uncertainties: (i) the gas records matching and (ii) the uncertainty of  $\Delta\text{age}$  for the two ice cores. Section 3.3 is dedicated to point (ii). For point (i), the uncertainty depends on the resolution of the records and on visual matching biases as explained below.

### 1. EDML/NorthGRIP $\text{CH}_4$ matching

Sharp variations of  $\text{CH}_4$  over DO events 23 and 24 recorded both in the EDML and NorthGRIP ice cores allow the identification of precise mid-slope tie points. The gas synchronisation uncertainty is, therefore, only dependant on the resolution of the records. The uncertainty is calculated as the square root of the sum of squares of the EDML and NorthGRIP time resolution (Table 1).

### 2. NorthGRIP $\delta^{15}\text{N}$ /EDML $\text{CH}_4$ matching

Within sampling resolution,  $\text{CH}_4$  and  $\delta^{15}\text{N}$  have been shown to increase in concert during rapid temperature change (Severinghaus et al., 1998, Severinghaus and Brook, 1999, Huber et al., 2006, Flückiger et al., 2004, Grachev et al., 2007, 2009). Thus, as for  $\text{CH}_4$  matching, the error estimate results only from the square root of the sum of squares of the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\text{CH}_4$  record time resolution. We obtain a mean  $\delta^{15}\text{N}/\text{CH}_4$  matching uncertainty of 150 yrs at the onset of DO events 19, 20 and 21, mostly due to the EDML  $\text{CH}_4$  record resolution (Table 1).

### 3. EDML/NorthGRIP $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ matching

A matching via  $\text{CH}_4$  records cannot be done:

- (i) For the 84–102 kyr period covering the DO event 22, since no  $\text{CH}_4$  measurements have yet been performed in the North-GRIP ice core;
- (ii) Over DO event 25: the non-synchronicity between abrupt temperature increase and rapid  $\text{CH}_4$  variations (described in Section 3.1) prevents us from using confidently this method;



- (iii) Before 110 kyr: the NorthGRIP ice core does not capture the CH<sub>4</sub> maximum corresponding to MIS 5e that is necessary to define a mid-slope tie point over the glacial inception. The interhemispheric gradient affecting CH<sub>4</sub> concentration precludes any absolute CH<sub>4</sub> levels matching.

Thus, we used  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile synchronisation over those time periods. Millennial-scale variability superimposed on orbital-scale  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations over DO event 22 permits to define additional markers. In general, tie points are defined at slope breaks. One exception is the bottom part (below 3000 m depth) of the NorthGRIP ice core since the corresponding  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record does not display a clear minimum at 124 kyr. The only possibility to extend the synchronisation between 110 and 124 kyr is thus to match  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  absolute values which are not affecting by pole-to-pole gradient.

The relatively slow temporal variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record and the low resolution associated with the EDML record make it difficult to define a systematic procedure for tie point identification. Sensitivity tests were conducted and ten different visual matchings were performed using the Analyseries program (Pailard et al., 1996). Combined with the limitations caused by the data resolution, this leads to uncertainties on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  tie points of up to 1200 yrs.

Fig. A1 displays the match of the EDML and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records and its uncertainty range. This permits to visualize the result of our subjective visual matching. Over DO 19 and 20, the uncertainty is rather small because (i) we have confirmation of our  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  visual matching by two CH<sub>4</sub> tie points and (ii) the resolution of the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record is relatively high (400 yrs). Over DO 22 (90 kyrs), only  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  matching has been used and the resulting uncertainty is about 500–1000 yrs.

Over DO events 23 and 24, where many CH<sub>4</sub> tie points are available, we observe a surprising shift between NorthGRIP and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records: NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  values are heavier than the EDML ones by 0.1 ‰. This shift is neither observed over DO events 19 to 20 nor over DO 21 where  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  was also combined to CH<sub>4</sub> for the gas synchronisation. Such a shift is probably due to a problem of storage effect on the NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  values since  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record covering DO events 23 and 24 were performed in spring 2004 on ice stored at temperature between  $-15^\circ\text{C}$  and

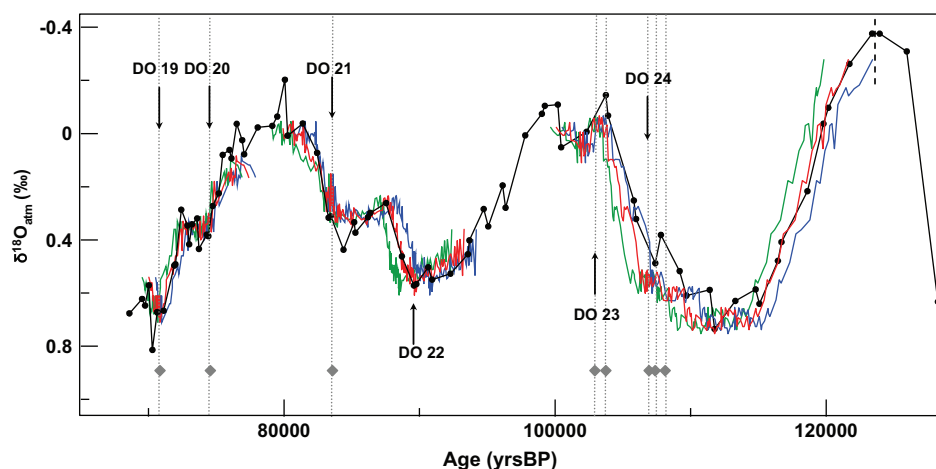
$-20^\circ\text{C}$  while  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  NorthGRIP records covering DO events 19–20 and DO event 21 were respectively measured in Spring 2002 and Summer 2007, respectively, on ice stored below  $-20^\circ\text{C}$ .

We now discuss the uncertainty associated with the dating of the bottom part of the NorthGRIP ice core through  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  only. First, the blue curve stands for the oldest dating of the NorthGRIP bottom part. Indeed, shifting the blue curve to the right means matching an increase of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in the EDML ice core (before 124 kyr) and a decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in the NorthGRIP ice core which is impossible given the global character of this tracer. We thus consider that the shift between the red curve and the blue curve represents the maximum uncertainty on the dating and the green curve has been built as the symmetric of the blue curve with respect to the black one.

Since a shift of 0.1 ‰ in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  has been observed between the NorthGRIP and EDML record over the period encompassing DO events 23 and 24, it can be argued that a similar problem can affect our dating of the bottom part of the NorthGRIP ice core. However, we do not expect any gas storage effect on the NorthGRIP samples over this depth range: the first set of ice samples (low resolution) has been measured just after ice drilling hence with no storage effect detected in the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio; the second set of samples was stored for 4 years at  $-25^\circ\text{C}$  and did not show strong storage effect ( $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  around  $-10\text{‰}$ ). Moreover, we note that we observe a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  0.2‰ shift between the green (or the blue) curve and the red curve so that even if such storage effect has occurred, it is included in our error bar.

Note that our age markers give a uniform evolution of age as a function of depth with less than 10% deviation from the slope deduced from the age/depth relationship of the NorthGRIP glaciological timescale (NorthGRIP c.m., 2004). Thus, our timescale built from gas age markers seems also coherent with ice flow conditions at the NorthGRIP site. The major difference is obtained at the bottom of the NorthGRIP ice core for which the glaciological timescale is not strongly constrained because of the basal melting.

Finally to estimate the total synchronisation uncertainty we added the uncertainties linked with the  $\Delta\text{age}$  determination for each ice core. The mean uncertainty is less than 400 yrs for DO events 20 to 24 but remains higher than 1000 yrs after 110 kyr (Fig. 5; Table 2).



**Fig. A1.** EDML (black curve) and NorthGRIP (red curve)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  synchronisation on the EDML gas timescale (Loulergue et al., 2007). Green and blue  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profiles are extreme NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  curves obtained with shifts of the constructed timescale by taking into account the gas synchronisation uncertainties (Table 1). Grey diamonds signal CH<sub>4</sub>- and NorthGRIP  $\delta^{15}\text{N}$ /EDML CH<sub>4</sub>- tie points. The dashed line at 125 kyr highlights the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  minimum corresponding to MIS 5e period not recorded in the NorthGRIP ice core. Black arrows mark the onset of DO events 19, 20, 21, 22, 23 and 24.

## References

- Arnaud, L., Barnola, J.M., Duval, P., 2000. Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets. In: Hondoh, T. (Ed.), *Physics of Ice Core Records*, pp. 285–305. Sapporo.
- Barnola, J.M., Pimienta, P., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., 1991. CO<sub>2</sub>–Climate relationship as deduced from the Vostok ice core – a reexamination based on new measurements and on a reevaluation of the air dating. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 43, 83–90.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M.L., Orchardo, J., Grootes, P., Mayewski, P.A., Meese, D.A., 1994. Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years. *Nature* 372, 663–666.
- Bender, M., Malaizé, B., Orchardo, J., Sowers, T., Jouzel, J., 1999. High precision correlations of Greenland and Antarctic ice core records over the last 100 kyrs. *Mechanisms of Global Climate Change at Millennial Time scales*, Geophysical Monograph 112, 149–164.
- Bender, M., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Parrenin, F., 2006. Gas age–ice age differences and the chronology of the Vostok ice core, 0–100 ka. *Journal of Geophysical Research* 111. doi:10.1029/2005JD006488.
- Bintanja, R., van de Wal, R.S.W., Oerlemans, J., 2005. Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years. *Nature* 437, 125–128.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Johnsen, S.J., 1998. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* 394, 739–743.
- Blunier, T., Brook, E.J., 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science* 291, 109–112.
- Blunier, T., Schwander, J., Chappellaz, J., Parrenin, F., Barnola, J.M., 2004. What was the surface temperature in central Antarctica during the last glacial maximum? *Earth and Planetary Science Letters* 218, 379–388.
- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Loulergue, L., Schwander, J., 2007. Synchronization of ice core records via atmospheric gases. *Climate of the Past* 3, 365–381.
- Bond, G., Heinrich, H., Huon, H., Broecker, W.S., Labeyrie, L., Andrews, J., McManus, J., Clasen, S., Tedesco, K., Jantschik, R., Simet, C., 1992. Evidence for massive discharges of icebergs into the glacial Northern Atlantic. *Nature* 360, 245–249.
- Caillon, N., Severinghaus, J.P., Jouzel, J., Barnola, J.M., Kang, J., Lipenkov, V.Y., 2001. Timing of atmospheric CO<sub>2</sub> and Antarctic temperature changes across termination III. *Science* 299, 1728–1731.
- Caillon, N., Jouzel, J., Severinghaus, J.P., Chappellaz, J., Blunier, T., 2003. A novel method to study the phase relationship between Antarctic and Greenland climates. *Geophysical Research Letters* 30, 1899.
- Capron, E., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Leuenberger, M., Barnola, J.M., Oerter, H., 2008. Isotopic Composition of the Air Trapped in the EDML Ice Core ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\delta^{40}\text{Ar}$ ,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ) Over the Last 140 kyrs. EGU, Vienna (Austria).
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.M., Schwander, J., Raynaud, D., Stauffer, B., 1997. Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. *Journal of Geophysical Research* 102, 15987–15997.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.M., Schwander, J., Stauffer, B., 1993. Synchronous Changes in Atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland Climate between 40 kyr and 8 kyr BP. *Nature* 366, 443–445.
- Craig, H., Horibe, Y., Sowers, T., 1988. Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps. *Science* 242, 1675–1678.
- Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., Raynaud, D., 2000. Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene. *Geophysical Research Letters* 27, 1005–1008.
- Dansgaard, W., Johnsen, S., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Hammer, C.U., Oeschger, H., 1984. North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores. In: Hansen, J.E., Takahashi, T. (Eds.), *Climate Processes and Climate Sensitivity*. AGU, Washington, D.C., pp. 288–298. 29.
- Dreyfus, G.B., Jouzel, J., Bender, M.L., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Leuenberger, M., 2010. Firn processes and  $\delta^{15}\text{N}$ : potential for a gas-phase climate proxy. *Quaternary Science Reviews* 29, 28–42.
- Dreyfus, G.B., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.M., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U., Leuenberger, M., 2007. Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measurements. *Climate of the Past* 3, 341–353.
- EPICA community members, 2006. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* 444, 195–198.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, M., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T.F., Dahl-Jensen, D., 2004. N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> variations during the last glacial epoch: insight into global processes. *Global Biogeochemical Cycles* 18. doi:10.1029/2003GB002122.
- Goujon, C., Barnola, J.M., Ritz, C., 2003. Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites. *Journal of Geophysical Research* 108 (D24), 4792.
- Grachev, A., Brook, E.J., Severinghaus, J.P., 2007. Abrupt changes in atmospheric methane at the MIS 5b–5a transition. *Geophysical Research Letters* 34. doi:10.1029/2007GL029799.
- Grachev, A.M., Brook, E.J., Severinghaus, J.P., Pisias, N.G., 2009. Relative timing and variability of atmospheric methane and GISP2 oxygen isotopes between 68 and 86 ka. *Global Biogeochemical Cycles* 23. doi:10.1029/2008GB003330.
- Guillou, H., Singer, B.S., Laj, C., Scailliet, S., Jicha, B.R., 2004. On the age of the Laschamp geomagnetic excursion. *Earth and Planetary Science Letters*, 331–343.
- Heinrich, H., 1988. Origin and consequences of cyclic ice-rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130,000 years. *Quaternary Research* 29, 142–152.
- Herron, M., Langway, C., 1980. Firn densification: an empirical model. *Journal of Glaciology* 25, 373–385.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T.F., Johnsen, S., Landais, A., Jouzel, J., 2006. Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH<sub>4</sub>. *Earth and Planetary Science Letters* 243, 504–519.
- Huybrechts, P., Rybak, O., Pattyn, F., Ruth, U., Steinhage, D., 2007. Ice thinning, upstream advection, and non climatic biases for the upper 89% of the EDML ice core from a nested model of the Antarctic ice sheet. *Climate of the Past* 3, 577–589.
- Jouzel, J., Lorius, C., Johnsen, S., Grootes, P., 1994. Climate instabilities – Greenland and Antarctic records. *C.R. Geosciences* 319, 65–77.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Fisher, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, J., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science* 317, 793–796.
- Kawamura, K., Severinghaus, J.P., Ishidoya, S., Sugawara, S., Hashida, G., Motoyama, H., Fujii, Y., Aoki, S., Nakazawa, T., 2006. Convective mixing of air in firn at four polar sites. *Earth and Planetary Science Letters* 244, 672–682.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J.P., Hutterli, M.A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M.E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, K., Watanabe, O., 2007. Northern hemisphere forcing of climatic cycles over the past 360,000 years implied by accurately dated Antarctic ice cores. *Nature* 448, 912–916.
- Knutti, R., Flückiger, J., Stocker, T.F., Timmermann, A., 2004. Strong hemispheric coupling of glacial climate through freshwater discharge and ocean circulation. *Nature* 430, 851–856.
- Landais, A., Caillon, N., Severinghaus, J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., 2003. Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température: méthodes et limites. Notes des activités instrumentales de l'IPSL note n°39.
- Landais, A., Barnola, J.M., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Chappellaz, J., Caillon, N., Huber, C., Leuenberger, M., Johnsen, S.J., 2004. A continuous record of temperature evolution over a sequence of Dansgaard-Oeschger events during Marine Isotopic Stage 4 (76 to 62 kyr BP). *Geophysical Research Letters* 31. doi:10.1029/2004GL021193.
- Landais, A., Barnola, J.M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D., Morgan, V., 2006a. Firn-air  $\delta^{15}\text{N}$  in modern polar sites and glacial-interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica? *Quaternary Science Reviews* 25, 49–62.
- Landais, A., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Caillon, N., 2005. Large temperature variations over rapid climatic events in Greenland: a method based on air isotopic measurements. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 947–956.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Raynaud, D., Johnsen, S., Huber, C., Leuenberger, M., Schwander, J., Minster, B., 2006b. The glacial inception as recorded in the NorthGRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes. *Climate Dynamics* 26, 273–284.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Comboudieu Nebout, N.C., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., 2007. Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over Marine Isotopic Stage 4. *Earth and Planetary Science Letters* 258, 101–113.
- Landais, A., Sanchez Goni, M.F., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Leuenberger, M., Blunier, T., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S.J., 2008. Continuous Air Isotopic Measurements Over MIS 4 and 5 in the NorthGRIP Ice Core (Greenland): New Constraints on the Sequences of Dansgaard-Oeschger (DO) Events and Links with Environmental Changes. EGU, Vienna (Austria).
- Landais, A., Dreyfus, D., Capron, E., Sanchez-Goni, M.F., Desprat, S., Jouzel, J., Hoffmann, G., Johnsen, S., 2010. What drive orbital- and millennial-scale variations of the  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen? *Quaternary Science Reviews* 29, 235–246.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *A&A* 428, 261–285.
- Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., Waelbroeck, C., Barnola, J.M., 2010. Consistent dating for Antarctica and Greenland ice cores. *Quaternary Science Reviews* 29, 8–20.
- Leuenberger, M.C., 1997. Modeling the signal transfer of seawater  $\delta^{18}\text{O}$  to the  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen using a diagnostic box model for the terrestrial and marine biosphere. *Journal of Geophysical Research* 102, 26841–26850.



- Lisiecki, L.E., Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 records. *Paleoceanography* 20, PA1003. doi:10.1029/2004PA001071.
- Loulergue, L., 2007. Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle: une application aux forages du projet EPICA. PhD thesis, Université Joseph Fourier, pp. 257.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Barnola, J.M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., Chappellaz, J., 2007. New constraints on the gas-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr. *Climate of the Past* 3, 527–540.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.M., Raynaud, D., Stocker, T.F., Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383–386.
- McManus, J.F., Oppo, D.W., Cullen, J.L., 1999. A 0.5-Million-Year Record of the millennial-scale climate variability in the North Atlantic. *Science* 283, 971–975.
- NorthGRIP-community-members, 2004. High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature* 431, 147–151.
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. EOS, Transactions, American Geophysical Union 77 (39), 379.
- Parrenin, F., Barnola, J.M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J.P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C., Wolff, E., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. *Climate of the Past* 3, 485–497.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436.
- Raisbeck, G.M., Yiou, F., Jouzel, J., Stocker, T.F., 2007. Direct north-south synchronization of abrupt climate change record in ice cores using Beryllium 10. *Climate of the Past* 3, 541–547.
- Ruth, U., Barnola, J.M., Beer, J., Bigler, M., Blunier, T., Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F., Wolff, E., 2007. "EDML1": a chronology for the EPICA deep ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, over the last 150 000 years. *Climate of the Past* 3, 475–484.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.M., Blunier, T., Fuchs, A., Malaizé, B., 1997. Age scale of the air in the summit ice: implication for glacial-interglacial temperature change. *Journal of Geophysical Research* 102, 19483–19493.
- Severi, M., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Traversi, R., Udisti, R., Ruth, U., Fischer, H., Huybrechts, P., Wolff, E., Parrenin, F., Kaufmann, P., Lambert, F., Steffensen, J.P., 2007. Synchronisation of the EDML and EDC ice cores for the last 52 kyr by volcanic signature matching. *Climate of the Past* 3, 367–374.
- Severinghaus, J., Beaudette, R., Headly, M.A., Taylor, H., Brook, E.J., 2009. Oxygen-18 of O<sub>2</sub> records the impact of abrupt climate change on the terrestrial biosphere. *Science* 324, 1431–1434.
- Severinghaus, J.P., Sowers, T., Brook, E.J., Alley, R.B., Bender, M.L., 1998. Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* 391, 141–146.
- Severinghaus, J.P., Grachev, A., Battle, M., 2001. Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 2, 2000GC000146.
- Severinghaus, J.P., Brook, E.J., 1999. Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice. *Science* 286, 930–934.
- Severinghaus, J.P., Battle, M.O., 2006. Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: new constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations. *Earth and Planetary Science Letters* 244, 474–500.
- Shackleton, N.J., 2000. The 100,000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity. *Science* 289, 1897–1902.
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., 1992.  $\delta^{15}\text{N}$  of N<sub>2</sub> in air trapped in polar ice: a tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on ice age-gas differences. *Journal of Geophysical Research* 97, 15,683–15,697.
- Sowers, T., Bender, M., Labeyrie, L., Martinson, D., Jouzel, J., Raynaud, D., Pichon, J.J., Korotkevich, Y.S., 1993. A 135,000-year Vostok-Specmap common temporal framework. *Paleoceanography* 8, 737–766.
- Spahni, R., Schwander, J., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., Raynaud, D., 2003. The attenuation of fast atmospheric CH<sub>4</sub> variations recorded in polar ice cores. *Geophysical Research Letters* 30, 1571. doi:10.1029/2003GL17093.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T.F., Loulergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005. Atmospheric methane and nitrous oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores. *Science* 310, 1317–1321.
- Stenni, B., Selmo, E., Masson-Delmotte, V., Oerter, H., Meyer, H., Rothlisberger, R., Jouzel, J., Cattani, O., Falourd, S., Fischer, H., Hoffmann, G., Lacumin, P., Johnsen, S.J., Minster, B., 2010. The deuterium excess records of EPICA Dome C and Dronning Maud Land ice cores (East Antarctica). *Quaternary Science Reviews* 29, 146–159.
- Stocker, T.F., Johnsen, S.J., 2003. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* 18, 1087.
- Suwa, M., Bender, M.L., 2008. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of occluded air in the GISP2 ice core. *Journal of Geophysical Research* 113, D11119. doi:10.1029/2007JD009589.
- Svensson, A., Andersen, K.K., Bigler, M., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Davies, S.M., Johnsen, S.J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S.O., Röthlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J.P., Vinther, B.M., 2008. A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology. *Climate of the Past* 4, 47–57.
- Voelker, A.H.L., 2002. Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database. *Quaternary Science Reviews* 21, 1185–1212.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J.C., McManus, J.F., Lambeck, K., Balbon, E., Labracherie, M., 2002. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews* 21, 295–305.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., An, Z., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* 451, 1090–1093.
- Yiou, F., Raisbeck, G.M., Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, S., Jouzel, J., Kubik, P.W., Lestringuez, J., Stievenard, M., Suter, M., Yiou, P., 1997. Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* 102, 26783–26794.

### **3.3. Application aux archives paleocéanographiques**

Les mécanismes d'établissement d'une circulation océanique de type glaciaire pendant la dernière entrée en glaciation et son rôle dans la chaîne d'événements reliant les variations d'insolation à la croissance des calottes et au refroidissement global sont encore peu connus ou controversés : certains auteurs proposent qu'une circulation océanique au moins aussi active que lors du MIS 5e aurait agi comme source d'humidité alimentant ainsi la croissance des calottes de glace aux hautes latitudes nord (e.g. McManus et al., 2002 ; Guihou et al., 2010) tandis que par le biais de la modélisation, Khodri et al. (2001) proposent qu'elle aurait été moins active que lors du MIS 5e, favorisant ainsi le refroidissement des hautes latitudes. Il est pourtant essentiel de les contraindre afin de mieux appréhender le contexte climatique dans lequel se sont déclenchés les premiers événements abrupts enregistrés dans les glaces polaires (NorthGRIP c. m. 2004, Landais et al., 2006 ; Stenni et al., 2010).

C'est dans ce cadre-là qu'au cours de sa thèse au LSCE (2008), Aline Govin a étudié les changements hydrologiques à différentes profondeurs et différentes latitudes dans l'Atlantique Nord et l'Océan Austral en se basant sur la comparaison d'enregistrements issus de carottes sédimentaires marines. Afin d'obtenir, un cadre chronostratigraphique commun entre ses enregistrements de foraminifères planctoniques et benthiques des hautes latitudes nord et sud, elle a développé une approche originale basée en partie sur notre travail de synchronisation d'EDML et de NorthGRIP entre 75 et 123 ka. Cette approche repose sur les hypothèses suivantes :

- les principaux changements de température de surface des eaux subantarctiques et les variations de température de l'air au dessus du continent Antarctique sont synchrones (Sowers et al., 1993; Waelbroeck et al. 1995),
- les changements de température sont simultanés dans les eaux de surface atlantiques nord et dans l'air au-dessus de la calotte groenlandaise (Waelbroeck et al., 2001; Landais et al. 2006b).

Aline Govin a ainsi corrélé ses enregistrements benthiques de l'Atlantique Nord et de l'Océan Austral avec les profils isotopiques de NorthGRIP et EDC choisis respectivement comme références groenlandaise et antarctique. Puisque la datation de la carotte de EDML (EDML1, Ruth et al., 2007) est basée sur EDC3 avec une erreur maximum de 600 ans (Parrenin et al., 2007 ; Severi et al., 2007), elle a considéré, au vu de la précision nécessaire pour son étude que les deux enregistrements EPICA possédaient le même modèle d'âge.

Les données présentées associées à des simulations issues d'un modèle couplé atmosphère-océan, suggèrent qu'une fonte prolongée de la calotte du Groenland, en réponse à une insolation d'été particulièrement élevée a retardé l'établissement de conditions de surface interglaciaires et le renforcement de la circulation océanique profonde en Atlantique Nord. De plus, elles apportent une vision globale des changements de circulation profonde pendant l'entrée en glaciation et montrent l'établissement progressif tout au long du MIS 5 d'une circulation glaciaire atteinte seulement vers 60 ka. Ce travail fait l'objet d'un article auquel nous avons participé et qui est présenté dans l'Annexe 8 (Govin et al., en révision).

### **3.4. Conclusions et perspectives**

L'article présenté dans le paragraphe 3.2 détaillent la méthodologie que nous avons suivie afin de construire une datation commune entre les enregistrements de NorthGRIP et de EDML en

combinant les marqueurs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\text{CH}_4$  mesurés dans l'air piégé dans la glace pour une période de temps couvrant l'entrée en glaciation et le début de la dernière période glaciaire.

Cette datation bénéficie de l'identification dans les deux forages des variations à l'échelle millénaire du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Figure 3). Ceci démontre l'intérêt de cet outil et sa complémentarité par rapport au méthane quand celui-ci présente des variations faibles. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  est finalement plus précis que ce qu'il laissait supposer avec les précédents enregistrements produits dont la résolution permettait de mettre en évidence uniquement les variations à l'échelle orbitale.

Une quantification précise des sources d'incertitudes liées à ce type de datation est effectuée et montre qu'elle ne dépasse pas 400 ans au démarrage des événements de DO 20 à 24. Nos résultats nous permettent ainsi d'identifier le schéma de bascule bipolaire sur le MIS 5, avec des réchauffements antarctiques qui précèdent de 0.7 à 3 kyrs le réchauffement rapide au nord (Figure 5).

Nous discutons ici de manière préliminaire cette bascule climatique entre le nord et le sud qui se met en place dès l'entrée en glaciation. La relation linéaire entre l'amplitude de la phase de réchauffement des AIM et la durée du stade froid au Groenland reste valide également au cours du MIS5. Cependant, ce lien ne semble pas effectif pour la période de temps correspondant au réchauffement de l'AIM 21 concurrent avec la phase froide du DO 22 (Figure 6). Cela suggère que le taux de réchauffement de l'Océan Austral diffère au cours de cet événement par rapport aux autres événements rapides étudiés plus courts et de plus faible amplitude en Antarctique. Ce sujet en particulier et de manière plus générale les variations climatiques rapides enregistrées dans les forages groenlandais et antarctiques au cours du MIS 5 seront approfondies et discutées dans le Chapitre V.

En revanche, l'incertitude liée à la synchronisation, de l'ordre de 1000 ans au delà de 110 ka, ne permet pas de discuter le schéma de bascule bipolaire pendant l'entrée en glaciation. Afin de réduire cette incertitude, il est nécessaire dans un premier temps d'obtenir des enregistrements de méthane à haute résolution à la fois sur EDML et sur NorthGRIP (cf. Chapitre V).

Cependant, l'erreur associée à la datation n'est pas la seule limite à une étude complète de la bascule bipolaire au cours de l'événement de DO 25. En effet, l'enregistrement isotopique de EDML présente une inflexion identifiée comme la contrepartie antarctique du DO 25 (Jouzel et al., 2007 ; Stenni et al., 2010) et les profils isotopiques des sites centraux d'Antarctique de l'Est mettaient déjà en évidence un premier événement rapide en Antarctique (Vostok, Petit et al., 1999 ; Dome F, Kawamura et al., 2007a). Les changements d'origine des masses d'air (Stenni et al., 2010) et les variations d'altitude et de l'origine de la glace sur le site de EDML (Huybrechts et al., 2007) ne permettent pas d'affirmer que l'augmentation de 0.5‰ précédant le réchauffement abrupt du DO 25 est effectivement d'origine climatique et ce, malgré la prise en compte des changements d'excès en deutérium (Stenni et al., 2010).

Nous avons choisi de transférer l'enregistrement de NorthGRIP sur la datation EDML1, considérant qu'à ce jour, EDC3 était la datation de référence pour les enregistrements glaciaires sur les longues périodes de temps. Cependant, lorsque NorthGRIP bénéficiera d'une datation par comptage de couches au delà de 60 ka, notre méthode d'identification de marqueurs d'âge permettra de transposer facilement l'enregistrement de EDML sur la datation absolue de NorthGRIP.

Pour terminer, notre échelle d'âge commune s'est avérée être un outil utile pour des approches paléoclimatiques autres que basées sur des carotte de glace. Ainsi, Aline Govin a

discuté les changements hydrologiques entre les bassins Nord Atlantique et Austral en se basant sur une corrélation des enregistrements marins faite à partir de notre travail.

### *Conclusions et perspectives*

Dans ce chapitre, nous avons exploité les signaux de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de  $\text{CH}_4$  mesurés dans l'air piégé dans la glace pour apporter des contraintes chronologiques, à la fois absolues et relatives, sur la datation des forages profonds.

Nous avons exploité le premier enregistrement de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  mesuré sur la période de temps 300-800 ka dans le forage profond EDC. Si nous restons prudents quant à la construction d'une nouvelle datation orbitale via ce traceur, nous avons montré le potentiel de ce paramètre pour tester la datation actuelle de ce forage. En effet, nous avons illustré la difficulté d'appliquer la méthode de calage orbitale « pic à pic » pour la période de temps couvrant le MIS 11 (360-450 ka). Cependant, en comparant le  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  et la courbe d'insolation locale au solstice d'été, nous montrons que mise à part cette période et deux autres (630-670 ka, 720-760 ka) correspondant toutes à des contextes d'excentricité faible, la datation EDC3 est certainement correcte dans sa marge d'incertitude (6 ka) sur la majeure partie de l'enregistrement. Ces résultats sont renforcés par des anomalies dans la relation de phase  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -précession aux mêmes périodes de temps. Le fait que les variations de  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  soient préservées dans la glace au moins jusqu'à 800 000 ans donne l'espoir que ce paramètre, s'il est mesuré sur de la glace conservée à  $-50^\circ\text{C}$ , puisse être utilisé en association avec le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  pour contraindre la datation d'une future carotte de glace forée dans le cadre du volet de IPICS « the oldest ice challenge ».

La seconde partie de ce chapitre présente des enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et de  $\text{CH}_4$  que nous avons mesurés sur la glace de EDML. En couplant ces enregistrements à ceux obtenus sur la carotte de NorthGRIP, nous avons été en mesure de synchroniser ces deux forages sur l'ensemble du MIS 5, une période de temps peu étudiée jusqu'alors. A l'issue de l'article publié en janvier 2010, nous avons proposé une datation associée à une incertitude inférieure à 400 ans au démarrage des événements de DO 20 à 24 ; par contre, nous n'étions pas en mesure de proposer une datation nord-sud précise couvrant le premier événement rapide (DO 25). Nous reviendrons sur ce dernier point dans la seconde partie du chapitre suivant et verrons qu'augmenter la résolution du signal de  $\text{CH}_4$  sur le DO 25 ne permet pas de pallier à ce manque. Par contre, nous exploitons pleinement cette synchronisation entre les enregistrements de EDML et de NorthGRIP dans la première partie du Chapitre V afin de décrire et de proposer une séquence des événements climatiques entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud dans un contexte correspondant à la transition d'un climat interglaciaire vers des conditions climatiques glaciaires.

Bénédicte Lemieux a développé une méthode de datation inverse des carottes de glace qui va plus loin que celle de Parrenin et al. (e.g. 2001, 2007a, 2007b) qui supposait alors un modèle glaciologique parfait. Ainsi, l'information du modèle glaciologique est considérée comme une contrainte faible par rapport à un ensemble de contraintes stratigraphiques issues de plusieurs forages à la fois. Cette méthode est développée pour les forages de NorthGRIP, EDML et EDC sur les 50 000 dernières années et révèle en particulier la difficulté d'obtenir des estimations correctes et cohérentes entre les différents forages du taux d'accumulation en glaciaire sur les différents sites de forage (Lemieux-Dudon et al., 2010). Au vu également des conclusions qui découlent du Chapitre III, il est nécessaire d'apporter des contraintes sur ce paramètre

indépendamment des profils isotopiques. Dans ce cadre-là et dans la perspective d'une datation commune entre plusieurs forages étendue sur l'ensemble du dernier cycle climatique, des marqueurs stratigraphiques additionnels seront utiles. En particulier, la datation officielle EDC3 manque actuellement de contraintes précises sur l'entrée en glaciation puisque sur la période de temps 75-123 ka, le seul marqueur stratigraphique intégré pour contraindre le modèle d'écoulement glaciologique est le téphra du Mt Berlin daté à 92.5 ka et associé à une incertitude de 2 kyrs (Parrenin et al., 2007). Dans ce cadre, nos données de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et  $\text{CH}_4$  mesurées dans l'air d'EDML et NorthGRIP pourront être intégrées dans le modèle inverse de Bénédicte Lemieux pour contraindre cette période de temps.





**Chapitre V.**  
**Variabilité climatique rapide et bascule bipolaire au début de la dernière période glaciaire**



*The NEEM camp (Greenland, 2009; source: Tim Burton)*



### Introduction

Ce chapitre porte sur la caractérisation des variations climatiques abruptes enregistrées au Groenland pendant le MIS 5. Le forage de NorthGRIP nous offre un profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}$  continu sur 123 ka i.e. un enregistrement unique de l'entrée en glaciation et le début de la dernière période glaciaire (NorthGRIP c. m., 2004). Bénéficiant du travail de synchronisation entre les enregistrements de NorthGRIP et EDML (Chapitre IV), nous élargissons cette étude à l'Antarctique en complétant et affinant le travail de la communauté EPICA (2006) sur le mécanisme de bascule bipolaire observé entre les variations climatiques enregistrées aux deux pôles. Ce travail est présenté sous la forme d'un article publié dans la revue scientifique *Climate of the Past*. Un second article en préparation est centré sur l'entrée en glaciation et l'enregistrement du premier événement rapide, le DO 25. A partir d'une approche multi-proxies basée sur l'archive glaciaire de NorthGRIP, nous décrivons **(i)** les caractéristiques de ce premier événement (structure, amplitude, ...) **(ii)** le contexte environnemental dans lequel il se produit et son impact sur le climat des basses aux hautes latitudes puis **(iii)** nous discutons sa place dans l'initiation de la variabilité climatique rapide. L'ensemble de ces résultats visent à mieux comprendre comment la variabilité climatique rapide en Atlantique Nord se combine aux variations lentes imposées par les paramètres orbitaux pendant l'entrée en glaciation.

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par présenter succinctement les travaux antérieurs menés sur **(i)** l'enregistrement de la variabilité climatique millénaire dans les archives paléoclimatiques et les mécanismes proposés en lien avec le schéma de bascule bipolaire climatique, **(ii)** le MIS 5 et l'intérêt de focaliser notre étude sur cette période de temps. Cette première partie n'a pas l'ambition de dresser un état de l'art détaillé mais plutôt de mettre en valeur à partir de l'état des connaissances actuel, quelques grandes questions encore ouvertes et comment le travail effectué au cours de cette thèse peut contribuer à mieux comprendre la variabilité climatique rapide et son insersion dans une dynamique du climat qui se produit sur des échelles de temps longues.

### 1. Variabilité climatique abrupte au cours de la dernière période glaciaire

La mise en évidence d'évènements climatiques sur des échelles de temps inférieures à quelques décennies est devenue possible avec l'exploitation d'enregistrements paléoclimatiques continus à haute résolution. Des oscillations climatiques rapides ont d'abord été observées au cours de la dernière déglaciation dans les enregistrements stratigraphiques paléobotaniques (Mangerud et al., 1974 ; Eicher et al., 1981). Identifiés ensuite comme le refroidissement du Younger Dryas (12.7-11.5 ka), suivi du réchauffement associé au Bølling (14.5 ka), ces évènements ont ensuite été observés dans des archives lacustres (Eicher and Siegenthaler, 1976) puis marines (Ruddiman et al., 1977 ; Ruddiman and McIntyre, 1981 ; Figure V.I).

Il a fallu cependant attendre les enregistrements issus des carottes du Groenland (Dansgaard et al., 1969 ; Dansgaard et al., 1982) et les travaux de Heinrich (1988) sur les sédiments marins de l'Atlantique Nord pour obtenir une vision plus complète de cette variabilité abrupte permettant d'affirmer que ces évènements étaient effectivement d'origine climatique et s'étendaient à la période glaciaire. Broecker et al. (1985) fut l'un des premiers à proposer que ces variations climatiques étaient la signature de réorganisations de la circulation thermohaline dans l'Océan Atlantique Nord. En plus d'être la seule composante du système climatique susceptible

d'induire des changements climatiques d'une telle amplitude en quelques dizaines à centaines d'années, elle est impliquée dans la redistribution de chaleur à la fois dans l'océan et sur les continents via son impact sur la circulation atmosphérique.

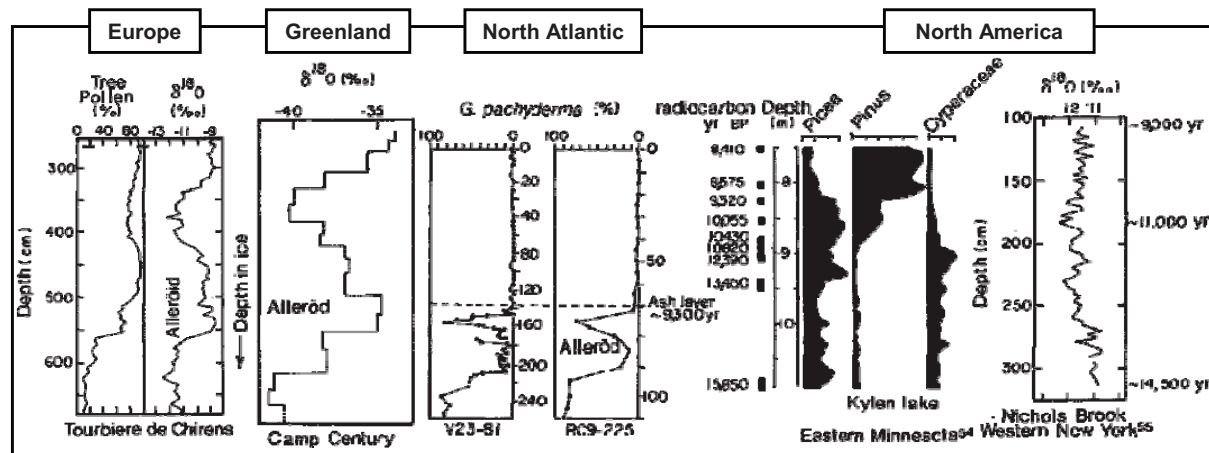


Figure V.1. Some of the first evidences for abrupt climate changes. Paleoclimatic records from the time period 13-9 ka in Europe (pollen and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ ; Eicher et al., 1981), Greenland ice core ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ; Dansgaard et al., 1969) and in the North Atlantic (percentage of *G. pachyderma* in the planctonic foraminifera, Ruddiman et al., 1977). Those records show the Allerød-Younger Dryas oscillation. By contrast no such oscillation was seen in either pollen diagrams (Birck and Mathewes, 1982) or  $\delta^{18}\text{O}$  from the United States (Eicher and Siegenthaler, 1982). From Broecker et al., 1985.

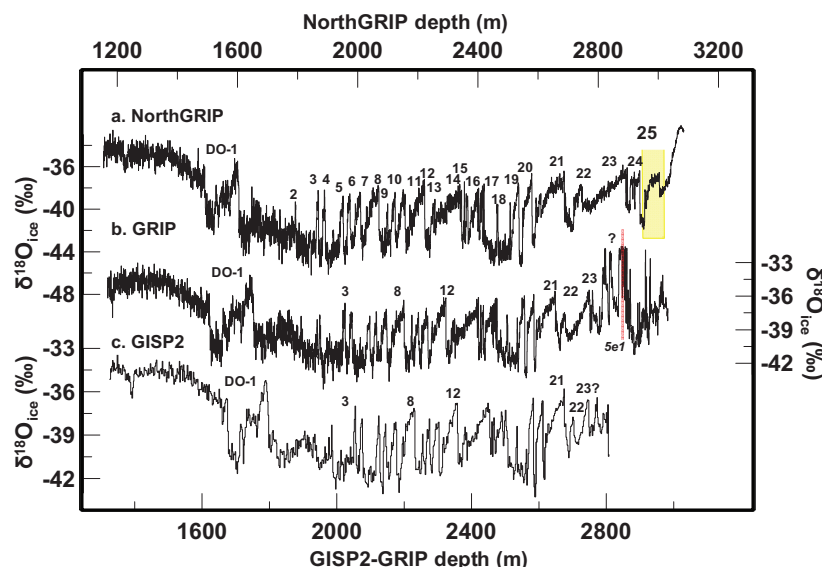
## 1.1. Enregistrements dans les archives paléoclimatiques

### 1.1.1. Le signal dans les carottes de glaces du Groenland

Au début des années 1950, Willi Dansgaard fut le premier à avoir l'idée d'utiliser les carottes de glace pour étudier le climat passé après avoir mis en évidence que la quantité d'isotopes lourds dans les précipitation était corrélée avec la température de formation des précipitation (Dansgaard, 1964). C'est ainsi qu'en 1969, la première courbe de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  issue du forage de Camp Century (effectué alors à des fins militaires par l'armée américaine) fut publiée remontant à 100 ka (Dansgaard et al., 1969). Depuis lors, les programmes de forages profonds à des fins purement scientifiques se sont développés et multipliés. Ils ont permis de montrer sans équivoque l'occurrence de réchauffements rapides au cours de la dernière période glaciaire (forage de Dye 3, Dansgaard et al., 1984).

Dans les années 1990, les forages européen (GRIP) et américain (GISP2) effectués à Summit confirment la succession de réchauffements abrupts rapides suivis de refroidissements progressifs numérotés et appelés *événements de Dansgaard-Oeschger* (DO ; Figure V.2). Sur la base des événements de DO courts et fréquents du MIS 3, une description d'un DO « type » s'est dessinée. Il commence par un réchauffement abrupt (quelques dizaines d'années) de l'ordre de 8 à 16°C (Huber et al., 2006b ; Landais et al., 2004a ; Landais et al., 2006b) vers une phase chaude ou *interstade* (GIS pour *Greenland InterStadial* ; Johnsen et al., 1992). Lors de cet interstade, la température diminue ensuite progressivement pendant plusieurs centaines d'années avant un retour rapide (quelques centaines d'années) à des conditions froides qui constituent la phase froide du DO appelé *stade* (GS, pour *Greenland Stadial*). Ces variations climatiques sont particulièrement abruptes et participent à

l'augmentation totale de température de 23°C qui se produit entre le DMG et l'Holocène (Cuffey and Clow, 1995 ; Johnsen et al., 1995 ; Dahl-Jensen et al., 1998).



**Figure V.2. Recent deep Greenland ice core  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  records on a depth-scale. a. The NorthGRIP Greenland ice core provides a record of the millennial-scale climatic variability back to the last glacial inception (~123 ka) revealing the existence of the first rapid climatic event during the glacial inception, DO event 25 (yellow box, NorthGRIP c. m., 2004). The bottom of Summit records (b. GRIP, Johnsen et al., 1992; c. GISP2, Grootes et al., 1993) are affected by ice mixing near the bedrock (i.e. after 110 ka; Chappellaz et al., 1997b; Landais et al., 2003c; Landais et al., 2004d ; Suwa et al., 2006). The pink bar marks event 5e1 (GRIP-project-members, 1993).**

Les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  révèlent des GIS longs au début de la période glaciaire (huit évènements entre 60 et 115 ka) puis des GIS courts et plus nombreux au MIS 3 (quinze évènements référencés entre 23 ka et 60 ka). L'observation du fond des enregistrements à Summit suggèrent une très forte variabilité climatique. Ainsi l'interprétation du profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  en termes de variation de température suggère que la dernière période interglaciaire enregistrée à GRIP a connu un climat aussi instable que la période glaciaire qui suit (GRIP project members, 1993). Par exemple, l'évènement noté 5e1 présente une diminution de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  de 8 ‰ sur une vingtaine de centimètres soit un refroidissement de 10 °C en ~70 ans. Cependant la comparaison des profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  de GRIP et GISP2 sur les 300 m les plus profonds montre une très grande disparité alors que ces sites sont distants de 27 km seulement (Figure V.2). Plusieurs études approfondies prouvent que ces différences ne sont pas d'origine climatique mais sont dues à des problèmes de mélange de glace d'origine glaciaire et interglaciaire se faisant sur des échelles allant de la dizaine de centimètres à la dizaine de mètres (Landais et al., 2003c ; Landais et al., 2004b, Suwa et al., 2006 ; Chappellaz et al., 1997b). Au contraire, Landais et al. (2006b) confirment l'intégrité stratigraphique de NorthGRIP jusqu'à 123 ka grâce à la mesure du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (marqueur global) comparé au profil de ce même marqueur obtenu sur la carotte de Vostok. Cette carotte de glace offre donc des informations sur les variations climatiques de l'entrée en glaciation et le début de la dernière période glaciaire qu'aucune autre carotte de glace groenlandaise n'est capable de fournir de manière continue.

Les analyses effectuées sur les carottes de glace groenlandaises sont en mesure de mettre en évidence l'impact des événements de DO sur les autres régions du globe. Ainsi, chaque événement de DO est associé une augmentation significative (de l'ordre de 30%) du méthane synchrone avec l'augmentation abrupte de température (dans la marge d'incertitude liée à la résolution des enregistrements ; Flückiger et al., 2004 ; Landais et al., 2003a ; Huber et al., 2006). Cela suggère un fort couplage atmosphérique entre les régions tropicales et les hautes latitudes dans l'hypothèse que les émissions de méthane en période glaciaire soient majoritairement localisées aux basses latitudes (Chappellaz et al., 1997a ; Flückiger et al., 2004). De plus, les variations millénaires identifiées dans les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sont interprétées comme des déplacements nord-sud de l'ITCZ et soulignent ainsi l'impact des événements de DO sur le cycle hydrologique des basses latitudes (Landais et al., 2010b ; Landais et al., 2007 ; Severinghaus et al., 2009). L'augmentation des teneurs en poussières et de la concentration en aérosols pendant les GS reflète un transport méridional renforcé et donc une circulation atmosphérique plus vigoureuse (Mayewski et al., 1994). Enfin, cette augmentation de la teneur en poussière lors des GS impliquent également des régions sources (e.g. l'Asie centrale principalement, Biscaye et al., 1997) qui subissent une aridité accrue pendant ces périodes et au contraire, des conditions plus humides lors des GIS.

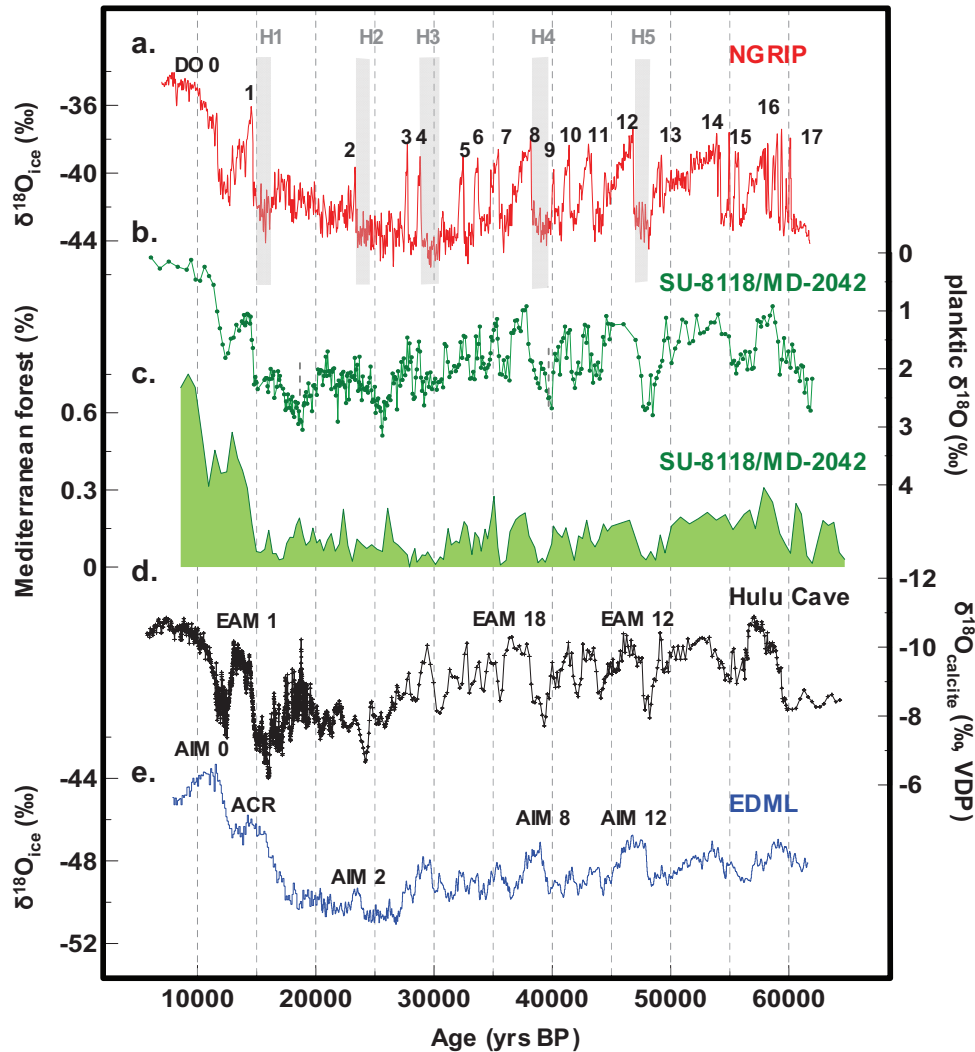
### 1.1.2. Les archives marines et continentales

L'analyse des sédiments marins de l'Atlantique Nord a aussi mis en évidence une variabilité rapide au cours de la dernière période glaciaire. En effet, Heinrich (1988) a décelé plusieurs événements (dits « événements de Heinrich ») caractérisés par des lits de matériel détritique grossier dans les carottes marines forées entre 40°N et 50°N de latitude. Ces apports détritiques sont déposés en majeure partie par des icebergs originaires de la calotte Laurentide. Les travaux de Bond et al. (1992, 1993) montrent que les événements de Heinrich précèdent les réchauffements associés aux DO les plus longs et de plus grande amplitude au cours du MIS 3 (DO 8, 12 et 4; Figure V.3). Les autres événements de DO semblent également associés à des débris détritiques identifiés dans des enregistrements à plus hautes latitudes et portant la signature de débâcle d'icebergs depuis les calottes fennoscandienne ou islandaise (Bond et al., 1997 ; Elliot et al., 2002). Ces résultats mènent Bond et al. (1993) à suggérer l'organisation des événements de DO en cycles. Chaque « cycle de Bond » débute avec un interstade long et de forte ampleur qui est suivi de trois interstades de plus faible amplitude. Il se termine par une phase froide correspondant à un refroidissement atmosphérique important contemporain d'un événement de débâcle massive, un événement de Heinrich. Cette description est effectivement correcte pour la séquence GIS 12-9 et de GIS 8-5 d'une durée de l'ordre de 6000 ans chacune mais cela ne semble pas évident pour les variations climatiques abruptes entre 60 et 116 ka.

Différents paramètres issus des carottes marines de l'Atlantique Nord illustrent une variabilité climatique rapide synchrone aux événements de DO. Ainsi, les reconstitutions de l'hydrologie de surface (température et salinité) en utilisant l'analyse isotopique de l'oxygène de la calcite des foraminifères planctoniques ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{planktic}}$ ) ont permis de confirmer des apports massifs d'eau douces pendant les stades froids des événements de DO (e.g. Bond et al., 1993 ; Labeyrie et al., 1995 ; Cortijo et al., 1997). Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{planktic}}$  et les variations d'abondance de *Neogloboquadrina pachyderma*, espèce de foraminifère planctonique, suggèrent des



refroidissements des températures de surface de l'ordre de 4 à 7°C, accompagnés d'une migration vers le sud des fronts polaires et sub-polaires (e.g. Chapman and Shackleton, 1998 ; Bond et al., 1993; Bond et al., 1992, Shackleton et al., 2000 ; van Kreveld et al., 2000). En parallèle, les diminutions enregistrées dans la composition isotopique du carbone des foraminifères benthiques ( $\delta^{13}\text{C}$ ) tracent une baisse de la ventilation des eaux profondes (Vidal et al., 1997) et les propriétés magnétiques des sédiments montrent une diminution du transport des particules par les eaux de fond (Kissel et al., 1999). L'ensemble de ces résultats est compatible avec un ralentissement important, voir un arrêt de la circulation thermohaline pendant les phases froides enregistrées au Groenland (GS).



**Figure V.3.** Rapid climatic variations over the last 65 ka in various proxies. *a.* NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (NorthGRIP c. m., 2004) DO events are indicated. *b.* Planktic foraminiferal  $\delta^{18}\text{O}$  from SU-8118 and MD-2042 marine cores (Iberian margin, 37°N, 10°W; Shackleton et al., 2000). *c.* Pollen record for Mediterranean forest (MD-2042, Sanchez-Goñi et al., 2002; Sanchez-Goñi et al., 2000). *d.*  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  from Hulu Cave speleothems (China, some East Asian Monsoon events (EAM) are indicated (Wang et al., 2001). *e.* EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . The Antarctic Cold Reversal (ACR) and some Antarctic Isotopic Maxima (AIM) are indicated (EPICA c. m., 2006). In particular, DO 0 and AIM 0 are added to the classical notation of AIM and DO events, corresponding to the end of the deglaciation in Greenland and the early Antarctic Holocene optimum respectively, as suggested by Stenni et al., submitted.

Une variabilité climatique rapide a été identifiée dans de nombreuses autres archives (pour une synthèse sur le MIS 3 : Voelker, 2002). Aux latitudes moyennes, des enregistrements locaux (pollen, spéléothèmes) montrent des alternances entre des environnements humides caractérisés par des forêts synchrones aux GIS et des environnements secs présentant une végétation de type steppique synchrones aux GS durant toute la dernière période glaciaire (e.g. Genty et al., 2003 ; Sanchez Goni et al., 1999, Figure V.3. ).

Les enregistrements sédimentaires des basses latitudes mettent aussi en évidence une variabilité en lien avec la succession des GIS et des GS. (e.g. Leuschner and Sirocko, 2000 pour une synthèse). L'étude des sédiments de la fosse de Cariaco (Venezuela) traduisent des déplacements rapides de l'ITCZ vers le sud à chaque GS (Peterson et al., 2000) suivis d'une évolution contraire aussi rapide lors de la phase chaude. En parallèle, les décalages de l'ITCZ vers le sud s'accompagnent d'une augmentation de la salinité et d'un refroidissement des eaux de surface de 3 à 4°C à quelques années près des refroidissements enregistrés au Groenland (Lea et al., 2003). Wang et al. (2001, 2008) identifient des diminutions de la composition isotopique de l'oxygène de la calcite ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ ) des spéléothèmes chinois pendant les GIS et les interprètent comme une augmentation de l'intensité de la mousson d'été Est Asiatique en phase avec les phases chaudes des DO (Figure V.3). Les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  des spéléothèmes brésiliens suggèrent au contraire des conditions plus sèches résultant d'une mousson d'été sud-américaine plus faible pendant ces mêmes périodes (Cruz et al., 2005). Si l'interprétation des enregistrements isotopiques issus des spéléothèmes reste complexe (Lewis et al., 2010) et la variabilité climatique tropicale semble être également influencée par la dynamique climatique plus lente de l'hémisphère sud (An et al., 2000 ; Rohling et al., 2009), le cycle hydrologique des basses latitudes porte clairement la signature des variations climatiques abruptes qui affectent les hautes latitudes de l'hémisphère nord.

### **1.1.3. Variabilité climatique à l'échelle millénaire en Antarctique et relation inter-hémisphérique**

La contrepartie antarctique au Younger Dryas et au Bølling Allerød de la dernière déglaciation a été caractérisée dans les années 90 comme un léger refroidissement, l'ACR (Bender et al., 1994b ; Jouzel et al., 1995 ; Blunier et al., 1997) qui interrompt le réchauffement progressif. La difficulté à caractériser la relation nord-sud entre les enregistrements antarctiques côtiers ou issus du plateau central pendant la déglaciation a déjà été abordée dans le Chapitre I.

En synchronisant les enregistrements de Vostok et GISP2 avec le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , Bender et al. (1994b) montrent que ce lien nord-sud s'étend à la dernière période glaciaire et par le biais d'une synchronisation des enregistrements de méthane obtenus sur les forages de Byrd et GISP2. Blunier et al. (1998, 2001) sont les premiers à offrir une image précise de cette connexion interhémisphérique jusqu'à 90 ka qui se caractérise comme un réchauffement en Antarctique (de 2 à 5°C en 800-3000 ans, Jouzel et al., 2007, Stenni et al., 2010) pendant la phase froide au Groenland et qui s'interrompt lorsqu'un événement de DO se déclenche, schéma qu'ils observent également pendant la dernière déglaciation. Depuis, le forage de EDML a permis de confirmer que les grands événements de DO comportaient une contrepartie en Antarctique mais surtout que c'était également le cas des événements de

moindre amplitude enregistrés au MIS 3 (EPICA c. m., 2006 ; Figure V.3). La communauté EPICA a ainsi défini les *Antarctic Isotopic Maxima* (AIM) et décrit une relation linéaire qui associe l'amplitude des réchauffements des AIM avec la durée des phases froides au Groenland pendant le MIS 3. Des études récentes sur la Terminaison I et la Terminaison II suggèrent également que ce schéma de bascule bipolaire est valide en début d'interglaciaire i.e. dans le cas de la dernière déglaciation, l'optimum antarctique du début de l'Holocène est identifié comme la contrepartie du réchauffement abrupt qui se produit à la suite du Younger Dryas (Stenni et al., soumis ; Masson-Delmotte et al., 2010a; Figure V.3).

L'étude d'une carotte marine située dans l'Océan Atlantique Sud a montré récemment que le réchauffement abrupt du Bølling correspond à un refroidissement instantané (incertitude d'environ 80 ans) des eaux de surface sud atlantiques (de l'ordre de 2-3°C) associé à une augmentation abrupte de ~20% de l'abondance des espèces polaires dans les assemblages de foraminifères planctoniques (Barker et al., 2009). Ces résultats viennent à l'appui de l'idée d'une dynamique différente entre les variations climatiques de l'Atlantique Sud et celles enregistrées en Antarctique. Les deux acteurs principaux associés au mécanisme de bascule bipolaire thermique (Stocker and Johnsen, 2003) sont ainsi mis en valeur puisque les résultats de Barker et al. (2009) suggèrent **(i)** une redistribution de chaleur directe entre l'Atlantique Nord et l'Atlantique Sud en réponse aux variations rapides de l'AMOC et **(ii)** le rôle de l'Océan Austral dans le développement et la transmission de la variabilité millénaire au continent Antarctique.

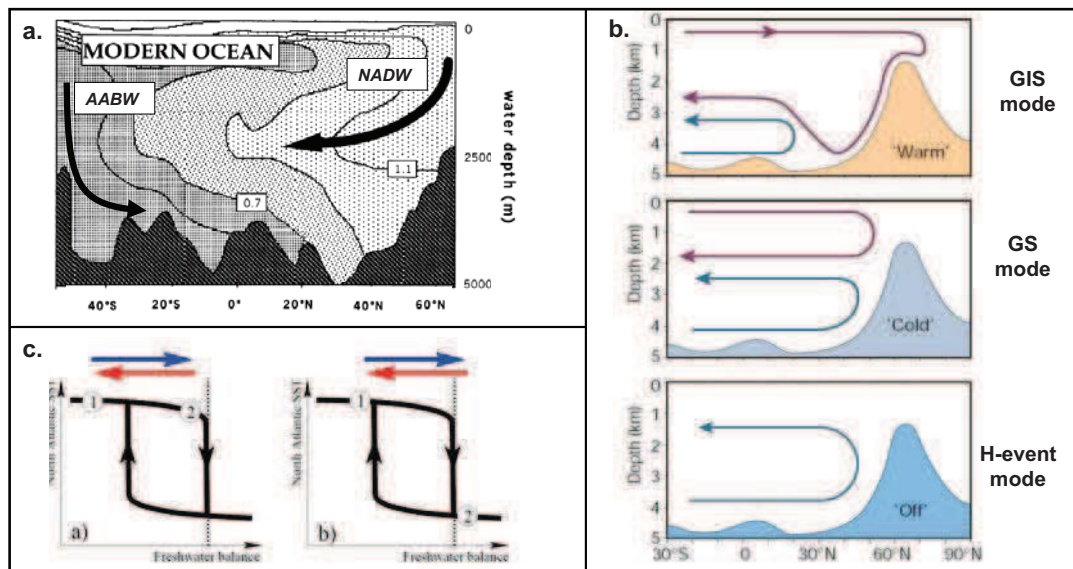
### 1.2. Mécanismes et théorie de la bascule bipolaire

Les données paléoclimatiques témoignent du lien étroit entre les variations climatiques nord et sud et du fait que ces dernières obéissent à des dynamiques différentes. Elles permettent d'émettre des hypothèses sur les mécanismes en jeu, tel que le rôle de l'AMOC dans le déclenchement des événements climatiques abrupts. L'interprétation traditionnelle des reconstitutions paléoclimatiques place en effet, pour leur majorité le « centre d'action » dans les hautes latitudes de l'hémisphère nord et en particulier dans l'Atlantique Nord. Cette vision provient d'une part d'un biais lié au fait que dans cette région, les données paleocéanographiques sont les plus nombreuses et également les plus robustes en termes de qualité. D'autre part, les hautes latitudes nord montrent les amplitudes de changement les plus grandes. De ce constat, Paillard et al. (2004) suggèrent que les études favorisent l'hypothèse d'un forçage situé là où les amplitudes des réponses sont les importantes. L'utilisation de modèles numériques est nécessaire pour approfondir les mécanismes en jeu qu'ils soient liés à un forçage externe comme à un forçage interne. Nous faisons le choix, ici, d'aborder dans les deux sous-parties qui suivent uniquement les travaux de modélisation qui placent le centre d'action dans les hautes latitudes de l'hémisphère nord.

#### 1.2.1. Mécanismes

Les échanges de chaleur et d'eau douce entre l'atmosphère et l'océan engendrent des variations de densité d'origine thermique et haline des masses d'eau et qui sont les principaux conducteurs de la circulation thermohaline (Warren, 1981). En effet, ces variations de la densité entraînent la formation d'eaux profondes dans deux régions du globe : en Atlantique

Nord (e.g. NADW ou North Atlantic Deep Water qui désigne les eaux profondes Nord Atlantiques) et dans l'Océan Austral (e.g. AABW pour Antarctic Bottom Water qui désigne les eaux de fond antarctiques (Figure V.4). Ainsi, le transport de chaleur méridional apporte des eaux chaudes et salées en provenance des tropiques dans l'Atlantique Nord. En se refroidissant, ces eaux voient leur densité augmenter, ce qui autorise la plongée des eaux en profondeur. Les reconstitutions paléocéanographiques ont permis de caractériser trois modes de formation d'eaux profondes pendant la dernière période glaciaire (Sarnthein et al., 1994 ; Figure V.4). Un premier mode semblable à l'actuel qui correspond probablement à la situation qui régnait pendant les interstades : l'Océan Atlantique est relativement salé et permet la formation de NADW, la circulation thermohaline active permet le transport de chaleur vers les hautes latitudes nord. Un second mode correspond aux phases froides des DO pendant lesquelles l'intensité de la NADW diminue et la convection dans l'Atlantique Nord se fait moins profonde. Cela permet aux eaux AABW d'envahir le fond de l'Atlantique. Un troisième mode est considéré : la formation de NADW s'arrête quasiment et le transport d'eaux chaudes et salées des tropiques vers les hautes latitudes nord ne se fait plus. Ce mode correspondrait à la situation observée pendant les événements de Heinrich.



**Figure V.4. a.** Reconstitution of the changes in  $\delta^{13}C$  (proxy for deep water ventilation) across the Atlantic Ocean for the modern period (adapted from Kroopnick, 1980) that allows the identification of the two main deep water masses, AABW and NADW. From Duplessy, 2004. **b.** Schematic of the three modes of ocean circulation that prevailed during different times of the last glacial period in the Atlantic Ocean. North Atlantic overturning is shown by the red line, Antarctic bottom water by the blue line. From Rahmstorf, 2002. **c.** The ocean-atmosphere system is a non-linear physical system that can exhibit hysteresis behaviour in the deep circulation in the ocean. A given perturbation (indicated by the horizontal arrows) in the freshwater balance of the North Atlantic causes transitions from an initial state (1) to state (2). We show here two structurally different responses depending on whether threshold values (dashed line) are crossed: (a) a linear and reversible response and (b) a non linear reversible response. From Stocker and Marchal, 2000.

Un premier modèle simple a montré que la circulation océanique possède deux modes de stabilité (Stommel, 1961). Si peu de modèles peuvent représenter les trois modes décrits dans le paragraphe précédent (Ganopolski et Ramhstorf, 2001), ils représentent tous la bistabilité de la circulation océanique et le fait qu'elle soit sensible aux variations de flux



d'eaux douces (pour une revue, Stocker, 2000). Les études basées sur des modèles de complexité intermédiaire ainsi que sur des modèles de circulation générale (GCM) suggèrent l'existence d'une boucle d'hystérésis (e.g. Stocker et al., 1992 ; Ganopolski and Rahmstorf, 2001, Rahmstorf, 1995) signifiant que même des perturbations très faibles peuvent la faire basculer d'un mode de fonctionnement à l'autre (Figure V.4). Ainsi un apport d'eau douce même graduel en Atlantique Nord est susceptible d'interrompre cette circulation thermohaline et d'induire un refroidissement brutal des régions alentours voir de l'hémisphère entier et affecter ainsi les conditions climatiques environnantes enregistrées dans les archives paléoclimatiques. Ceci est cohérent avec la structure des oscillations climatiques enregistrées au Groenland : il s'agit de transitions abruptes qui surviennent en quelques décennies entre deux états plus stables, l'un relativement chaud et l'autre plus froid. De plus, la circulation océanique est particulièrement instable en période glaciaire (Ganopolski et Ramhstorf, 2001).

*Quels mécanismes perturbent la densité des eaux de surface en Atlantique de façon plus ou moins récurrente en période glaciaire ?* Le détail des mécanismes en jeu est encore sujet débattu. Brièvement, nous ne reprenons ici que quelques unes des hypothèses proposées :

- l'hypothèse d'un forçage externe via la variabilité solaire repose sur l'idée que l'irradiance solaire influe sur la salinité en Atlantique Nord et que sa fréquence préférentielle à 1470 ans puisse impliquer des événements de DO tous les 1470 ans tels qu'observés au MIS3 (Braun et al., 1995). Une analyse statistique suggère que cette hypothèse n'est pas incompatible avec des cycles moins marqués au début de la période glaciaire (Braun et al., 2008).
- Plusieurs auteurs suggèrent que les événements de DO sont liés à un mécanisme de *résonance stochastique* (Ganopolski and Rahmstorf, 2001 ; Ganopolski and Rahmstorf, 2002 ; Schulz, 2002b; Schulz et al., 2002). En particulier, Ganopolski et Ramhstorf (2002) simulent ce type de comportement en forçant un modèle avec un signal aléatoire (du bruit) et un faible forçage périodique en eau douce. Il en résulte que des mécanismes couplant les calottes de glace et le climat doivent être évoqués pour expliquer la variabilité climatique rapide. Les événements les plus marqués, les réchauffements brutaux, se voient statistiquement favorisés s'ils surviennent en phase avec ce forçage mais ne lui sont pas totalement dépendants.
- Broecker et al. (1990) proposent que les événements de DO puissent être générés par un processus lié à la dynamique interne de l'océan mettant en jeu le bilan en sel qui va influencer l'intensité et le mode de la THC (hypothèse de *l'oscillateur halin*).
- L'hypothèse d'une *instabilité interne des calottes de glace* repose sur le fait que des calottes volumineuses peuvent se déstabiliser de manière plus ou moins périodique et apporter une quantité massive d'eau douce qui réduit la densité des eaux de surface et donc la plongée des eaux en Atlantique Nord (MacAyeal, 1993). Ce mécanisme semble correspondre à ce qui est observé lors des événements de Heinrich mais n'est pas directement transposable à la vaste majorité des DO qui ne sont associés ni à des dépôts détritiques importants, ni à de larges excursions isotopiques dans l'oxygène de la calcite des organismes planctoniques dans l'Atlantique Nord.
- plusieurs études suggèrent des mécanismes faisant intervenir un *couplage climat-calotte* (e.g. van Kreveld et al., 2000 ; Kageyama and Paillard, 2005). Récemment, Alvarez-Solas et al. (2009) reproduisent avec un modèle conceptuel la succession de plusieurs événements de DO

suivis d'un événement de Heinrich avec l'hypothèse sous jacente que les variations de température de l'océan affectent la taille des plateaux de glace flottante. En effet, cela peut modifier leur régime d'écoulement et celui des calottes, conduisant à une production massive d'icebergs. Des travaux basés sur des modèles plus complexe mettent en avant l'impact du volume des glaces (i.e. état de base du système) dans le déclenchement et la fréquence des variations climatiques rapides (Wang et al., 2002 ; Wang and Mysak, 2006, Schulz et al., 2002).

Il est en effet important de garder en mémoire le fait que les évènements de DO sont visibles dès l'entrée en glaciation, alors que les calottes ont encore une taille très modeste. Les mécanismes les plus probables ne sont donc pas ceux dépendant trop fortement de la taille des calottes à moins d'envisager différents mécanismes qui prennent le relais entre le début et la fin de la dernière période glaciaire.

### 1.2.2. La théorie de la bascule bipolaire

Nous venons d'évoquer les mécanismes potentiels pour expliquer l'origine des variations rapides enregistrées au Nord. *Dans quelle mesure sont-ils capables d'expliquer le mécanisme de bascule bipolaire mis en évidence par l'analyse des profils isotopiques groenlandais et antarctiques ?*

L'Océan Atlantique permettant le transport de chaleur de l'hémisphère sud vers l'hémisphère nord. Crowley (1992) et Stocker et al. (1992) ont été les premiers à formaliser la compétition entre la NADW et la AABW, i.e. l'arrêt de NADW (et la baisse de l'excès de densité des eaux profondes associée) favorise la formation d'AABW (Figure V.4). Ainsi, un flux de chaleur de l'ordre de 1 PW, transféré de l'hémisphère sud vers l'hémisphère nord par l'océan de surface en période chaude et lié à l'activité de l'AMOC disparaît, permettant à la chaleur de s'accumuler dans l'hémisphère sud. Cette antiphasse entre les deux hémisphères représente le mécanisme de base derrière l'expression « bipolar seesaw » ou bascule bipolaire introduite par Broecker (1998).

Le mécanisme de bascule bipolaire a été étudié au travers d'une hiérarchie de modèles, des modèles les plus simples, dits « conceptuels », aux modèles les plus complexes, dits « couplés ». Nous les définissons dans le Tableau V.1 et présentons en parallèle des études basées sur chacune de ces catégories de modèles, représentatives des informations qui peuvent en être extraites et qui permettent d'avancer sur la compréhension du mécanisme de bascule bipolaire (Stocker et al., 1992 ; Ganopolski et Rahmstorf, 2001 ; Stocker et Johnsen, 2003 ; Knutti et al., 2004 ; Liu et al., 2009). Notons que quelque soit leur complexité, les modèles vont tous pouvoir représenter la sensibilité de la circulation thermohaline à une perturbation en eau douce qui provient de l'Atlantique Nord (e.g. Stocker et al., 1992 ; Manabe and Stoufer, 1995 ; Schmittner et al., 2003, Vellinga and Wood, 2002 ; Otto-Bliesner and Brady, 2010 ; Liu et al., 2009).

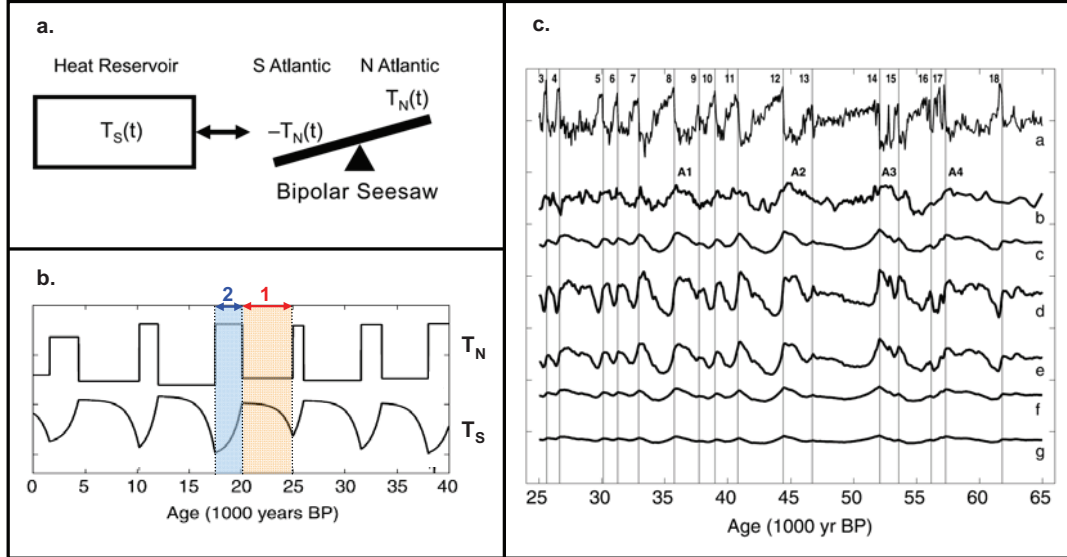


The bipolar seesaw pattern in a hierarchy of models					
	Definition		Interest	Main results	Limits
Conceptual Model	<p>-0D model;</p> <p>-Aim at representing one process based on simple equations;</p> <p>-No limitation linked to numerical calculation.</p>	Stocker and Johnsen, 2003	<p>- Thermodynamical equation representing a bipolar seesaw coupled to a southern heat reservoir which dampens and integrates in time the abrupt climate signals simulated in the northern hemisphere (<math>T_N</math>),</p> <p><b>-initial state: cold state (<math>T_N = -1</math>)</b>,</p> <p>-possibility to simulate an entire series of abrupt climatic events (several 10 of kyrs),</p> <p>-various forcing shapes can be tested.</p> <p>-Ocean circulation model represented by zonally averaged equations (Wright and Stocker, 1992)</p> <p><b>-Present day conditions</b></p> <p>-To investigate the sensitivity of the global circulation to changes in the surface buoyancy</p>	<p>-Explains the millennial climate variability observed in the Antarctic <math>\delta^{18}O_{ice}</math>,</p> <p>- resolves the apparent confusion whether north-south climate records are in or out of phase, synchronous, or time lagged,</p> <p>-all DO events are expected to have a counterpart in Antarctica:</p> <p><math>&gt; &gt; A</math> “<i>thermal bipolar seesaw</i>.”</p>	<p>-A qualitative view of the bipolar seesaw,</p> <p>-physical significance of the equation parameters? (<math>T_N</math>, <math>T_S</math> and <math>\tau</math>);</p> <p>-significance of the thermal inertia term (<math>\tau</math>) ?</p> <p>-greenland temperature considered as a proxy for AMOC intensity variations</p> <p><i>*For more details see §1.1.2</i></p>
EBM <sup>1</sup>	<p>-1D model;</p> <p>-No limitation linked to numerical calculation.</p> <p><sup>1</sup>Energy Balance Model.</p>	Stocker et al., 1992	<p>-Ocean circulation model represented by zonally averaged equations (Wright and Stocker, 1992)</p> <p><b>-Present day conditions</b></p> <p>-To investigate the sensitivity of the global circulation to changes in the surface buoyancy</p>	<p>-Surface forcing in the Southern Ocean determines the properties of AABW and directly influences the strength and depth of NADW formation;</p> <p>- When the transient salinity forcing in the Southern Ocean reaches a threshold, a new steady state is obtained in the oceanic circulation comparable to the LGM one.</p>	<p>- No interactions with the other components of the climatic system,</p> <p>- no transient simulations.</p>
EMIC <sup>2</sup>	<p>-Representation of several components of the climatic system;</p> <p>-Long term climate simulation.</p> <p><sup>2</sup>EMIC: Earth Model of Intermediary Complexity.</p>	Ganopolski Rahmstorf, 2001	<p>CLIMBER 2 coupled climate model</p> <p><b>- first study based on a “LGM” initial state</b></p> <p>- o test the impact of a weak periodic variation in the freshwater forcing (Ganopolski and Rahmstorf 2002: a stochastic perturbation in addition to the periodic small freshwater flux).</p>	<p>-Glacial climate is more instable than the present one,</p> <p>- simulations of 3 different circulation modes (GIS, GS and H modes),</p> <p>-the three-phase evolution of rapid events in Greenland (“saw tooth” shape) is reproduced,</p> <p>-the relative phasing of the Antarctic response is reproduced.</p>	<p>-Underestimation of the large temperature change in Greenland at the onset of DO events and Antarctic temperature changes,</p> <p>-EMIC: Coarse spatial resolution and less realistic feedbacks than in GCM.</p>

EMIC <sup>2</sup>	<p>-Representation of several components of the climatic system;</p> <p>-Long term climate simulation.</p> <p><sup>2</sup>EMIC: Earth Model of Intermediary Complexity.</p>	Knutti et al., 2004	<p>ECBILT-CLIO: Ocean GCM coupled to a sea-ice and a simplified dynamical atmosphere model,</p> <p>- <b>LGM initial conditions</b>,</p> <p>- to test the climate effect of freshwater discharge (by varying the intensity of freshwater discharges in the Northern hemisphere without changing the temperature forcing on the Southern ocean temperature),</p> <p>- to highlight involved feedbacks.</p> <p>NCAR CCSM : synchronously coupled atmosphere-ocean GCM,</p> <p>- <b>LGM initial conditions</b>,</p> <p>- to test the climate effect of a sudden termination of freshwater discharge to the North Atlantic before the Bølling-Allerød (BA),</p> <p>- to highlight climatic response at various latitudes</p> <p>- to quantify the dominant mechanism for triggering BA warming.</p>	<p>- In addition to the northern temperature, freshwater in the north affects the amplitude and the shape of Antarctic rapid events:</p> <p>&gt;&gt;<i>A thermal-freshwater seesaw</i>;</p> <p>-Antarctic temperature and sea level variations are explained by changes in the oceanic heat transport related to the freshwater discharge and large scale thermohaline circulation:</p> <p>&gt;&gt;<i>Role of oceanic feedbacks</i>.</p> <p>-A transient simulation from 22 to 14 ka,</p> <p>-represents several major features of the deglaciation such as the magnitude of BA warming (~15°C) and the bipolar seesaw pattern before the onset of the BA event,</p> <p>-the abrupt BA warming is caused by the superposition of climatic responses to the transient CO<sub>2</sub> forcing, the AMOC recovery from Heinrich event 1 and an AMOC overshoot.</p>	<p>-Underestimation of the large temperature change in Greenland at the onset of DO events and Antarctic temperature changes;</p> <p>-EMIC: Coarse spatial resolution and less realistic feedbacks than in GCM.</p>
CGCM <sup>3</sup>	<p>-A comprehensive representation of the climatic system;</p> <p>-The most advanced climate physics currently used for future climate projections</p> <p>-More realistic feedbacks than EMIC models.</p> <p><sup>3</sup>CGCM: Coupled General Circulation Model.</p>	Liu et al., 2009		<p>-Difficulty to discuss one process to improve global climate comprehension,</p> <p>- short-time series due to calculation time (several hundred to few thousands of years),</p> <p>- CGCMs exhibit a small hysteresis behaviour compared to EMIC,</p> <p>&gt;&gt;<i>Is the AMOC hysteresis is a fundamental feature of the real AMOC or not ?</i></p>	

Table V.1. The bipolar seesaw pattern in a hierarchy of models. Climate models can be separated in four categories. Each type of model is described and we give for each, an representative example of information that can be brought through modelling studies related to the bipolar seesaw pattern that have helped to progress in the understanding of this mechanism.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le **modèle conceptuel de Stocker et Johnsen (2003)** puisqu'il permet (i) de produire des séries temporelles longues pouvant être mises en parallèles avec les séquences d'événements issues des archives paléoclimatiques et (ii) de regarder différentes échelles de temps (décennale, centennale ou millénaire) (Figure V.5). De plus, l'objectif était également de prolonger l'étude faite dans l'article EPICA (2006).



**Figure V.5. a. Schematic of the thermal bipolar seesaw. b. Synthetic paleoclimatic time series to test the thermal bipolar seesaw. On-off signal  $T_N$  with approximately 2000 years on (amplitude +1) and 5000 years off (amplitude -1) is shown.  $T_S$  is simulated through equation (1) with a constant  $\tau = 1000$  years. Yellow and blue boxes highlight the 2 characteristic phases obtained on the oscillation between the “off” signal (phase 1) and the “on” signal (phase 2) in  $T_N$  and the resulting  $T_S$ . c. Filtered isotopic data from GRIP (curve a) and Byrd (curve b). Modelled time series of Byrd for different values of  $\tau$ . Using the characteristic timescale  $\tau = 1120$  years (curve c) yields the highest correlation with the filtered Byrd data (curve b). The other model realizations (curves d–g) with shorter or longer timescales show less agreement with Byrd. From Stocker and Johnsen, 2003.**

Le modèle conceptuel de Stocker et Johnsen (2003) représente la bascule bipolaire comme un transfert de chaleur entre les deux hémisphères associé à un réservoir de chaleur qui transmet et atténue le signal hémisphère nord avec une échelle de temps caractéristique, notée  $\tau$ , selon l'équation suivante (Figure V.5) :

$$\Delta T_S(t) = -\frac{1}{\tau} \int [T_N(t-t')e^{-t'/\tau}] dt' \quad (E.V.I)$$

$\Delta T_S(t)$  représente la variation de température dans l'hémisphère sud,  $\tau$  est interprété comme l'inertie au réchauffement de l'Océan Austral,  $T_N$  est l'anomalie de température subie au nord et est égale à -1 ou à 1. Notons que les valeurs attribuées à  $T_N$  en temps n'ont pas de signification quantitative mais peuvent être interprétées comme des intensités du réchauffement. Le forçage est localisé explicitement dans l'hémisphère nord et la température au nord est considérée comme un proxy de l'intensité de la circulation thermohaline.

Ainsi, lorsque  $T_N$  est égal à -1,  $T_S$  augmente progressivement puisque l'Océan Austral commence à accumuler de la chaleur (phase 1, Figure V.4.b). Quand l'anomalie de température au nord est positive, ( $T_N$  est égale à 1), l'Océan Austral se refroidit progressivement (phase 2, Figure V.5). Cette « bascule bipolaire thermique » permet

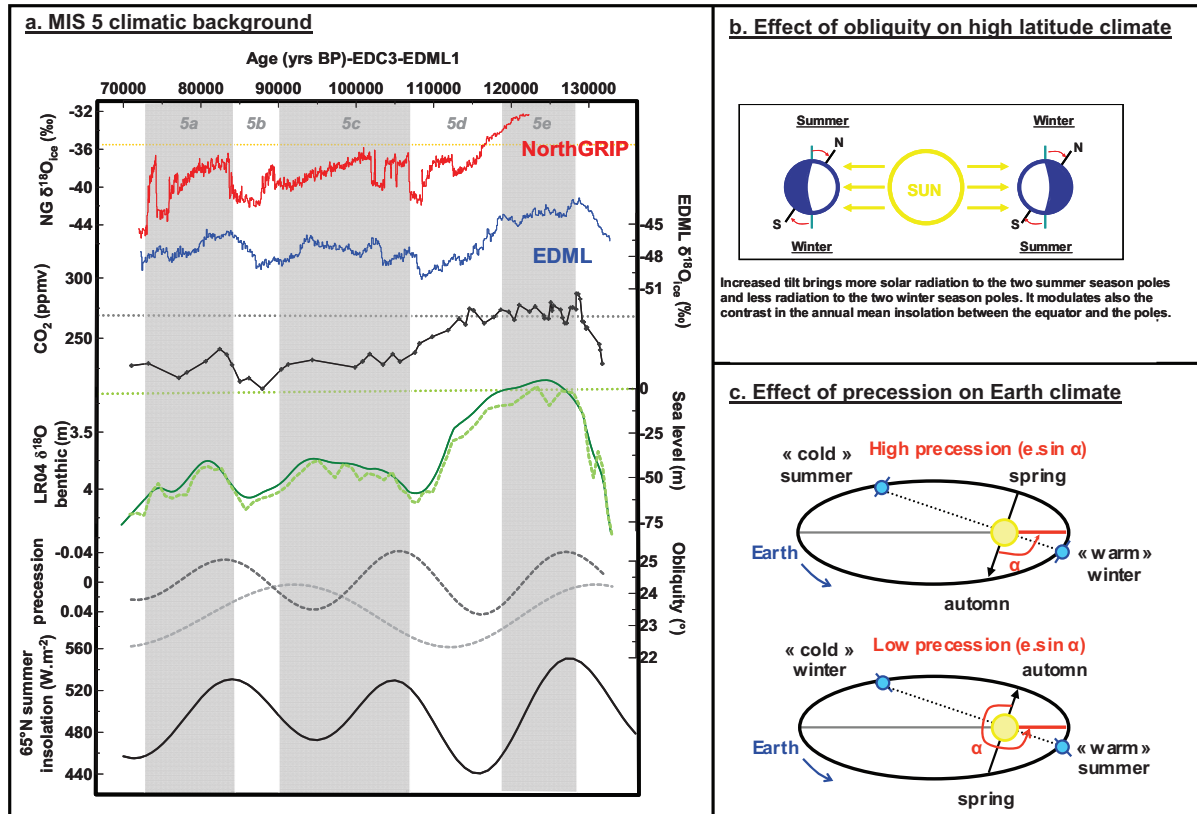
d'expliquer « l'avance » du réchauffement antarctique par rapport au réchauffement groenlandais et lève la confusion apparente sur la terminologie employée pour caractériser les relations nord-sud qui existait jusqu'alors (relation de phase si les pics de réchauffement sont considérés ou déphasage des signaux si le début des réchauffements est considéré, Steig and Alley, 2002 ; Schmittner et al., 1999; Bender et al., 1994b ; Blunier and Brook , 2001). Cette équation permet de prédire l'évolution de la température au sud en réponse à une anomalie de température au nord avec  $\tau$  égal à 1000-1500 ans pour que la corrélation soit maximum entre la série  $T_S$  simulé et la série issue de Byrd (Figure V.5).

### **1.3. Le Stade Isotopique Marin 5**

L'état de base du système est particulièrement important dans la succession des événements rapides (Wang and Mysiak, 2002 ; Schulz, 2002b; Schulz et al., 2002) or beaucoup d'études (i.e. Ganopolski and Ramhstorf, 2001 ; Knutti et al., 2004 ; Liu et al., 2009 ; van Meerbeeck et al., 2009 ; Otto-Bliesner et al., 2010) s'appuient sur des conditions de base type « LGM » ou « MIS 3 », période de temps pour laquelle les données paléo-environnementales sont nombreuses. Il est donc intéressant d'étudier un contexte climatique différent, e.g. le MIS 5 qui, au vu du profil isotopique de NorthGRIP, présente une variabilité climatique rapide ne répondant pas aux caractéristiques classiques des événements décrits sur le MIS 3 (structures et durées différentes) (Figure V.6). Caractériser les variations climatiques du MIS 5 est donc essentiel pour tester par le biais de la modélisation les différents mécanismes évoqués dans le paragraphe précédent dans un tel contexte.

Le MIS 5 correspond à la période de temps entre 130 et 73.5 ka (Emiliani, 1955 ; Figure V.6). Il est subdivisé en « sous-stades » sur la base des enregistrements de  $\delta^{18}\text{O}$  des foraminifères benthiques (Shackleton, 1969) et commence avec le MIS 5e (durée de ~9000 ans) qui correspond au dernier interglaciaire durant lequel le niveau marin était plus élevé, de + 4 à + 6 m par rapport au présent (Thompson and Goldstein, 2005). En Antarctique, les reconstitutions de température à partir des profils isotopiques de la glace suggèrent des températures locales supérieures de ~3°C au moins par rapport à l'actuel (Jouzel et al., 2007 ; Sime et al., 2009). Après cet optimum climatique, le climat s'est détérioré rapidement et les calottes glaciaires ont commencé à croître car les conditions de pérennisation de la neige aux hautes latitudes nord étaient réunies i.e. une diminution de l'obliquité associée à une augmentation de l'indice de précession (Figure V.6). Les simulations de l'entrée en glaciation réalisées avec des modèles couplés océan-atmosphère font apparaître l'effet de l'obliquité sur les SST et l'importance de la circulation océanique dans les processus qui favorisent la croissance des calottes de glace (e.g. Khodri et al., 2001). Ainsi, une intensification de la circulation atmosphérique permet le transport d'humidité des basses vers les hautes latitudes (Vimeux et al., 1999). Les modèles de climat suggèrent que le refroidissement a également été amplifié par le biais de rétroactions positives faisant intervenir la végétation (de Noblet et al., 1996), l'extension de la glace de mer (Crucifix and Loutre, 2002) et la diminution du  $\text{CO}_2$ .





**Figure V.6. a.** Polar water isotopic records (NorthGRIP  $\delta^{18}O_{ice}$ , NorthGRIP c. m., 2004; EDML  $\delta^{18}O_{ice}$ , EPICA c. m., 2006) and some parameters characterising MIS 5 climatic background: CO<sub>2</sub> concentration (Lüthi et al., 2008), Sea level reconstruction (dark green line, Bintanja et al., 2005) inferred from LR04  $\delta^{18}O_{benthic}$  stack (Dotted light green, Lisiecki and Raymo, 2005), obliquity (dotted grey line), precession parameter (dotted black line) and 65°N summer insolation (black line). (Marine Isotopic sub-stages are indicated. Dotted horizontal lines for NorthGRIP  $\delta^{18}O_{ice}$ , CO<sub>2</sub> and sea level indicated present-day levels (for CO<sub>2</sub>: pre-industrial level is indicated). **b.** Schema describing the effect of obliquity on high latitude climate; “N” and “S” represent respectively the high northern latitudes and the high southern latitudes. Note that obliquity affects also the average annual contrast between the equator and the poles. **c.** Scheme describing the effect of precession on Earth Climate; Notation “e” corresponds to the eccentricity and “ $\alpha$ ” to the precession angle. Glacial inception is favoured by an orbital context of increasing precession and decreasing obliquity.

Alors que l’Antarctique enregistre une diminution progressive des températures entre le stade 5e et le stade 5d, la transition 5e-5d dans l’hémisphère nord est bien marquée avec (i) l’apparition d’espèce de foraminifères polaires et une diminution des températures de surface en Atlantique nord (McManus et al., 1994), (ii) des indices de débâcles d’icebergs à partir des IRD (Chapman and Shackleton, 1999) (ii) des enregistrements polliniques européens suggérant un changement majeur de la végétation (transition entre des espèces type « climat chaud et humide » vers des espèces type « climat froid et sec » ; Sanchez Goni et al., 1999) (iv) un niveau de CO<sub>2</sub> de type glaciaire (Petit et al., 1999). C’est à partir de là (~110 ka), qu’une variabilité climatique rapide est clairement identifiée dans les sédiments marins en lien avec les GS et les GIS enregistrées à NorthGRIP (Cortijo et al., 1999 ; Shackleton et al., 2002 ; McManus et al., 2002 ; NorthGRIP c. m., 2004). Landais et al. (2006b) associent les évènements C23 et C24 (McManus et al., 1994) avec les GS 24 et 25 respectivement.

Par contre les données marines ne permettent pas de montrer de manière affirmative la présence d'un signal d'IRD pendant la phase froide qui précède le DO 25, le premier événement rapide (~116 ka) révélé par l'enregistrement de NorthGRIP et qui semble être un événement singulier. Son amplitude en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  inférieure à 1.5% est un tiers plus faible que celles des événements qui suivent (NorthGRIP c. m., 2004 ; Landais et al., 2006). Il se produit dans une phase de construction des calottes de glace associée à un niveau de  $\text{CO}_2$  atmosphérique encore élevé (~250 ppm). Cette oscillation semble être ressentie aux plus basses latitudes comme l'indique l'enregistrement de  $\delta^{18}\text{O}$  de foraminifères planctoniques d'une carotte de la marge ibérique (Shackleton et al., 2002). Malgré les forages récents EPICA qui enregistrent une inflexion dans le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (Jouzel et al., 2007 ; Stenni et al., 2010), il reste difficile d'identifier de manière formelle une contrepartie antarctique à l'événement de DO 25 en raison des problèmes de synchronisation des échelles d'âge (Capron et al., 2010b). Les comptages polliniques réalisés aux tropiques suggèrent des événements climatiques antérieurs au DO 25 (Heusser and Oppo, 2003) qui ne semblent pas trouver d'expression aux plus hautes latitudes. Le lieu de déclenchement de la variabilité rapide de la dernière période glaciaire n'est pas identifié clairement d'une part à cause d'une limite liée à la synchronisation des datations des enregistrements paléoclimatiques mais aussi du manque d'archives disponibles avec une résolution suffisante.

Nous avons évoqué auparavant la transition climatique 5c-5d bien marquée dans diverses archives paléoclimatiques, elle correspond au démarrage du DO 24, montrant la plus forte amplitude de réchauffement (16°C ; Landais et al., 2006b) et une contrepartie en antarctique très marquée (AIM 24 ; Caillon et al., 2003).

La transition climatique 5b-5a (84 ka) correspond au début de l'interstade 21 qui présente une contrepartie en antarctique, l'AIM 21, avec la phase de réchauffement la plus longue (4 kyrs ; Capron et al., 2010b) et de plus grande amplitude (4°C ; Stenni et al., 2010). Un événement climatique précurseur à l'échelle sub-millénaire est identifié en amont du DO 21 (Grachev et al., 2007). Les résultats suggèrent que les instabilités climatiques rapides peuvent être favorisées lorsque le système climatique est en transition. Les deux événements, DO 23 et DO 24, correspondent également à des maxima relatifs d'ensoleillement d'été à 65°N, ce qui amène la question du *lien entre la variabilité climatique rapide en Atlantique Nord et la variabilité à plus grande échelle de temps des paramètres orbitaux et du volume des glaces*.

Enfin, l'observation du profil isotopique de NorthGRIP suggère au MIS 5 l'alternance de longues phases chaudes entrecoupées de phases froides plus courtes, ce qui est contraire au schéma observé pendant le MIS 4 et 3, i.e. des phases froides relativement longues par rapport à la durée des phases chaudes. Cependant, à une échelle plus fine, une variabilité sub-millénaire semble se dégager (Landais et al., 2006b). *Quelles sont les caractéristiques de la variabilité rapide du MIS 5 ? A-t-elle des propriétés communes à celles observées plus tard au cours de la période glaciaire ? Dans quel contexte et où s'est déclenchée la variabilité climatique abrupte et le mécanisme de bascule bipolaire ?*



## **2. Mise en évidence de variations climatiques à l'échelle sub-millénaire et caractérisation de la bascule bipolaire au MIS 5**

### **2.1. Résumé de l'article**

Les enregistrements de la composition isotopique de l'eau ( $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau) obtenus à partir des forages de glace groenlandais ont permis de montrer que la dernière période glaciaire était marquée par des fluctuations de température de l'ordre de 8 à 16°C à l'échelle millénaire. Depuis lors, cette variabilité climatique rapide a été abondamment étudiée et observée dans divers archives paléoclimatiques à toutes les latitudes. Ces études sont principalement focalisées sur le MIS 3 (28-60 ka) qui présente de nombreux et courts événements de DO.

A partir de nouveaux résultats et d'autres récemment publiés sur les carottes de glace NorthGRIP et EPICA, nous pouvons désormais décrire cette variabilité climatique rapide dans un contexte différent, le MIS 5, une période de temps correspondant à l'entrée en glaciation et donc à la construction des calottes de glace polaires.

Nos résultats montrent la succession de longs événements de DO au cours du MIS 5 qui permettent de mettre en évidence et de décrire précisément une variabilité climatique sub-millénaire caractérisée comme **(i)** des réchauffements abrupts et de courte durée pouvant être vus comme des événements climatiques précurseurs avant le DO qui suit **(ii)** des réchauffements abrupts qui ont lieu à la fin de l'interstade avant le retour abrupt aux conditions froides des stades. L'occurrence de ces sous-structures semble être gouvernée par les variations d'insolation d'été en hémisphère nord associées au forçage interne des calottes de glace.

Grâce à la nouvelle datation entre EDML et NorthGRIP construite sur le MIS 5, nous décrivons le schéma de bascule bipolaire dans ce contexte d'entrée en glaciation qui semble être valable également à l'échelle sub-millénaire. Nous montrons que la relation linéaire établie sur le MIS 3 reliant l'amplitude du réchauffement en Antarctique avec la durée de la phase froide concurrente au Groenland n'est pas satisfaisante pour décrire le lien entre le nord et le sud sur toute la dernière période glaciaire. L'utilisation du modèle conceptuel de bascule bipolaire de Stocker et Johnsen (2003) permet une meilleure description de ce lien au MIS 5.

Cependant nous montrons également que pour des conditions glaciaires caractérisées par un volume de glace important (niveau marin équivalent à -80/-120 m de l'actuel) observées au MIS 2 et à la fin du MIS 4, l'Antarctique ne commence pas à se réchauffer simultanément avec le début de la phase froide au Groenland comme ce qui est prédit par le modèle de bascule bipolaire. Ces résultats mettent en évidence le rôle de l'état de base du système climatique dans le déclenchement de la variabilité climatique rapide et le mécanisme de bascule bipolaire.

### **2.2. Millennial and sub-millennial scale climatic variations recorded in polar ice cores over the last glacial period**

*Article publié dans la revue **Climate of the Past** (6, 345-365, 2010).*

## Millennial and sub-millennial scale climatic variations recorded in polar ice cores over the last glacial period

E. Capron<sup>1</sup>, A. Landais<sup>1</sup>, J. Chappellaz<sup>2</sup>, A. Schilt<sup>3</sup>, D. Buiron<sup>2</sup>, D. Dahl-Jensen<sup>4</sup>, S. J. Johnsen<sup>4</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, B. Lemieux-Dudon<sup>2</sup>, L. Loulergue<sup>2</sup>, M. Leuenberger<sup>3</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, H. Meyer<sup>5</sup>, H. Oerter<sup>5</sup>, and B. Stenni<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Institut Pierre-Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-UMR INSU/CNRS 8212-UVSQ, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS-UJF, 38400 St Martin d'Hères, France

<sup>3</sup>Climate and Environmental Physics, Physics Institute, and Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Sidlerstr. 5, 3012 Bern, Switzerland

<sup>4</sup>Centre for Ice and Climate, Niels Bohr Institute, Univ. of Copenhagen, Juliane Maries Vej 30, 2100, Copenhagen, Denmark

<sup>5</sup>Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, P.O. Box 120161, 27515, Bremerhaven, Germany

<sup>6</sup>University of Trieste, Department of Geosciences, Via E. Weiss 2, 34127 Trieste, Italy

Received: 13 January 2010 – Published in Clim. Past Discuss.: 11 February 2010

Revised: 7 May 2010 – Accepted: 26 May 2010 – Published: 9 June 2010

**Abstract.** Since its discovery in Greenland ice cores, the millennial scale climatic variability of the last glacial period has been increasingly documented at all latitudes with studies focusing mainly on Marine Isotopic Stage 3 (MIS 3; 28–60 thousand of years before present, hereafter ka) and characterized by short Dansgaard-Oeschger (DO) events. Recent and new results obtained on the EPICA and NorthGRIP ice cores now precisely describe the rapid variations of Antarctic and Greenland temperature during MIS 5 (73.5–123 ka), a time period corresponding to relatively high sea level. The results display a succession of abrupt events associated with long Greenland InterStadial phases (GIS) enabling us to highlight a sub-millennial scale climatic variability depicted by (i) short-lived and abrupt warming events preceding some GIS (precursor-type events) and (ii) abrupt warming events at the end of some GIS (rebound-type events). The occurrence of these sub-millennial scale events is suggested to be driven by the insolation at high northern latitudes together with the internal forcing of ice sheets. Thanks to a recent NorthGRIP-EPICA Dronning Maud Land (EDML) common timescale over MIS 5, the bipolar sequence of climatic events can be established at millennial to sub-millennial timescale. This shows that for extraordinary long stadial durations the accompanying Antarctic warming amplitude cannot be described by a simple linear relationship between the two as

expected from the bipolar seesaw concept. We also show that when ice sheets are extensive, Antarctica does not necessarily warm during the whole GS as the thermal bipolar seesaw model would predict, questioning the Greenland ice core temperature records as a proxy for AMOC changes throughout the glacial period.

### 1 Introduction

Continental, marine and polar paleoclimate records preserve abundant evidence that a series of abrupt climate events at millennial scale occurred during the last glacial period (~18–110 thousand years before present, hereafter ka) with different expressions over the entire globe (Voelker, 2002). These so-called “Dansgaard-Oeschger” (DO) events were first described and numbered in the deep Greenland ice cores from Summit back to 100 ka (72°34' N, 37°37' W, GISP2 and GRIP; Dansgaard et al., 1993; Grootes et al., 1993; GRIP-members, 1993). GISP2 and GRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  records highlight millennial scale variability related to the succession of interstadials (defined as the warm phases of the millennial scale variability; hereafter noted GIS for Greenland InterStadial) and stadials (defined as the cold phase of the millennial scale variability; hereafter noted GS for Greenland Stadial; Dansgaard et al., 1993).



Correspondence to: E. Capron  
(emilie.capron@lsce.ipsl.fr)

The “iconic” DO event structure is depicted as a GIS, beginning with an abrupt warming of 8 to 16 °C in mean annual surface temperature within a few decades (Severinghaus et al., 1998; Lang et al., 1999; Landais et al., 2004a; Huber et al., 2006; Landais et al., 2006; see also Wolff et al., 2009a for a review). The GIS is then usually characterized by a gradual cooling phase lasting several centuries and its end is marked by a rapid cooling towards a relatively stable cold phase (GS) that persists over several centuries to a thousand of years. This description originates mainly from the DO events occurring over Marine Isotopic Stage 3 (MIS 3, 28–60 ka; See Voelker, 2002 for a review) that benefit from a robust chronology (Fig. 1; e.g. Wang et al., 2001; Shackleton et al., 2003a; Fairbanks et al., 2005; Svensson et al., 2008).

The DO event signature is recorded in both continental and marine archives from high northern latitudes to the tropics (e.g. Bond et al., 1992; Sanchez-Goni et al., 2000; Sanchez-Goni et al., 2002; Genty et al., 2003; Wang et al., 2008). This mainly northern hemispheric characteristic is also illustrated by abrupt changes in atmospheric methane (CH<sub>4</sub>) concentrations inferred from air trapped in ice associated with Greenland temperature shifts (e.g. Chappellaz et al., 1993; Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006; Loulergue et al., 2008).

A dynamical combination between ocean, cryosphere (continental ice sheets and sea ice cover), vegetation and atmosphere is at play during this millennial scale variability (Hendy and Kennett, 1999; Peterson et al., 2000; Kiefer et al., 2001; Wang et al., 2001; Broecker, 2003; Steffensen et al., 2008) but the triggering processes of such a variability are still under discussion (Wunsch, 2006; Friedrich et al., 2009). Current theories point to external forcing mechanisms such as periodic changes in solar activity (Bond et al., 1992; Braun et al., 2008), periodic calving of ice sheets (van Kreveld et al., 2000) and to internal oscillations of the ice sheet-ocean-atmosphere system through freshwater perturbations (Broecker, 1990; MacAyeal, 1993; Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Schulz et al., 2002).

In Antarctic ice cores, millennial scale temperature changes are gradual and out of phase with their abrupt northern counterpart (Fig. 1; Bender et al., 1994; Blunier et al., 1998; Blunier and Brook, 2001; EPICA-community-members, 2006; Capron et al., 2010). Such a “bipolar seesaw” pattern is understood as reflecting changes in the strength of the Atlantic Meridional Oceanic Circulation (AMOC; Broecker, 1998). The physical mechanism for this bipolar seesaw pattern has been explored through a large number of conceptual and numerical models of various complexities (e.g. Stocker et al., 1992; Rind et al., 2001; Vellinga and Wood, 2002; Knutti et al., 2004; Kageyama et al., 2009; Liu et al., 2009; Swingedouw et al., 2009). Using the simplest possible model, Stocker and Johnsen (2003) successfully described the Antarctic millennial variability in response to the abrupt temperature changes in the north by involving a southern heat reservoir associated with AMOC

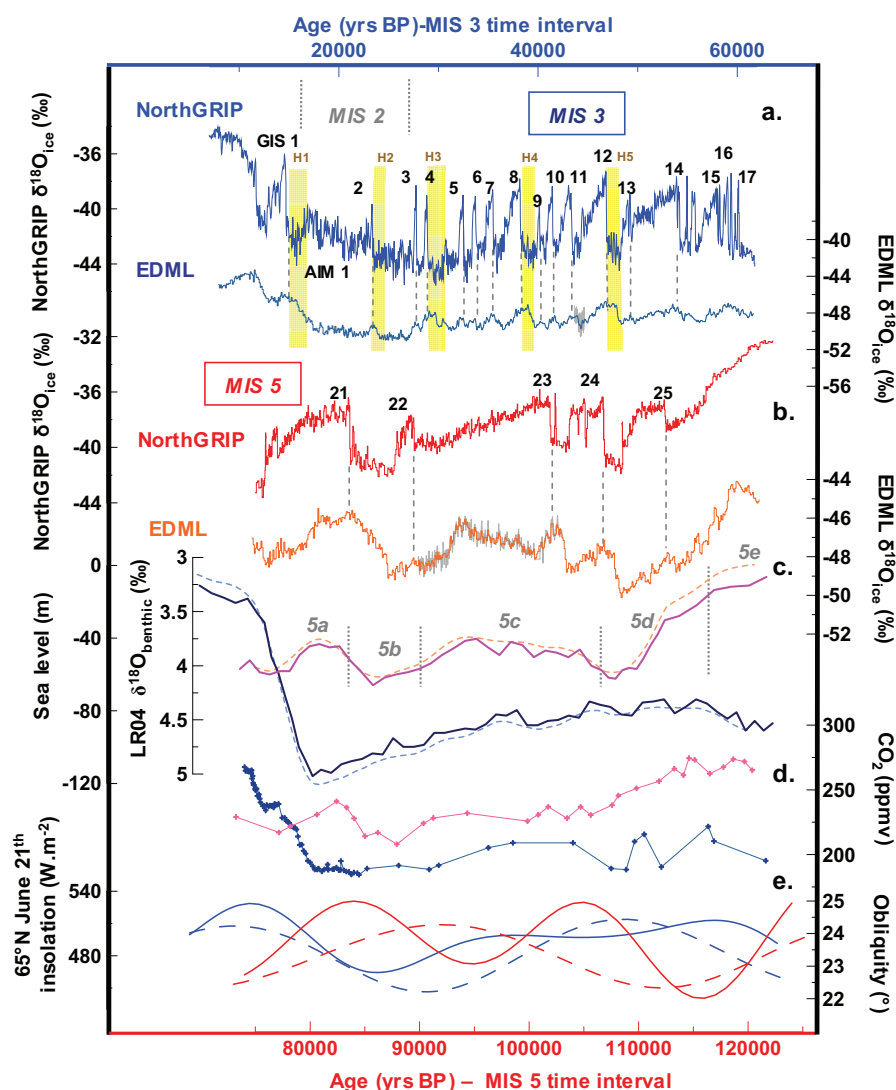
variations. Such an important role of the Southern Ocean for the bipolar seesaw mechanism is supported by marine records (Barker et al., 2009).

Our knowledge of millennial scale climatic evolution before MIS 3 is limited by lower resolution, as well as higher stratigraphic and dating uncertainties. Nevertheless, millennial scale variability is observed from the very beginning of the last glacial period (Cortijo et al., 1994; McManus et al., 1999; Eynaud et al., 2000; Oppo et al., 2001; Genty et al., 2003; Heusser and Oppo, 2003; NorthGRIP-community-members, 2004; Sprovieri et al., 2006; Meyer et al., 2008; Wang et al., 2008) and during previous glacial periods (McManus et al., 1999; Jouzel et al., 2007; Siddall et al., 2007; Loulergue et al., 2008).

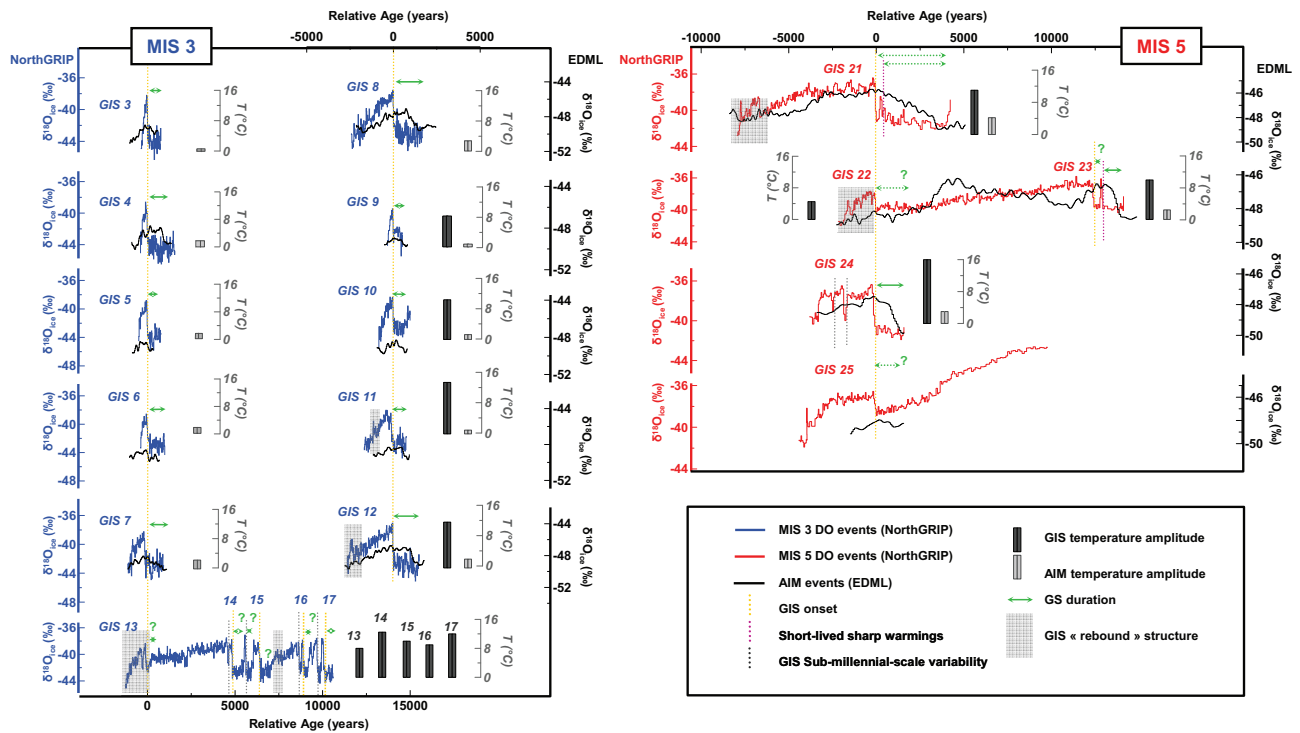
MIS 5 (~73.5–130 ka; Shackleton, 1987) includes the last glacial inception and the early glacial which are a time period of great interest since they represent an intermediate stage between full interglacial conditions (defined as MIS 5e, Shackleton et al., 2003b; Fig. 1) and glacial conditions encountered during MIS 2–3. At that time, continental ice sheets are extending, corresponding to sea level variations from 20 to 60 m below present-day sea level (Waelbroeck et al., 2002) compared to 120 m below present-day sea level during MIS 2–3. MIS 5 is also marked by a different orbital configuration with stronger eccentricity and therefore larger seasonal insolation changes compared to MIS 3 (Fig. 1).

The NorthGRIP ice core (Greenland, 75°10' N, 42°32' W; 2917 m a.s.l.; present accumulation rate of 17.5 cm water equivalent per year (cm w.e. yr<sup>-1</sup>)) expands the Summit records back to the last interglacial period (~123 ka) and offers high resolution (1 cm yr<sup>-1</sup>) due to the basal melt limiting thinning processes (NorthGRIP c.m., 2004). The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile unveiled GIS 23, 24, and 25 in the early time of the glacial period (~101–113 ka; Fig. 1; NorthGRIP c.m., 2004). The discovery of only six abrupt climatic events during MIS 5 (GIS 20 to 25) reveals a longer pacing than the ~1.5 thousand year (hereafter kyr) approximate DO event frequency suggested by Grootes and Stuiver (1997) between 12 and 50 ka which has been strongly debated (e.g. Grootes and Stuiver, 1997; Schulz, 2002; Rahmstorf, 2003; Ditlevsen et al., 2005, 2007).

We also use here an ice core drilled within the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) in the interior of Dronning Maud Land (hereafter, denoted EDML, 75° S, 0° E, 2892 m a.s.l., present accumulation rate of 6.4 cm w.e. yr<sup>-1</sup>). It represents a South Atlantic counterpart to the Greenland records (EPICA c.m., 2006) and provides a resolution of ~30 yrs during MIS 3 and of ~60 yrs during MIS 5 that makes the EDML core particularly suitable for studying millennial scale climatic variations in Antarctica. During MIS 3, it has been shown that the amplitudes of EDML Antarctic Isotopic Maxima (AIM) are linearly related to the duration of the concurrent GS (EPICA c.m., 2006). Moreover, taking advantage of a new common timescale between EDML and NorthGRIP ice cores based on the global signals



**Fig. 1.** Comparison of some climatic parameters over MIS 3 and MIS 5. **(a)** MIS 3 NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (light blue curve, NorthGRIP c. m., 2004) and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (dark blue curve, EPICA c.m., 2006; grey curve, this study). **(b)** MIS 5 NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (red curve, NorthGRIP c.m., 2004) and EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (orange curve, EPICA c.m., 2006; grey curve, this study). Note that new  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  measurements on EDML ice core were performed over AIM events 11 and 23 (grey curve) at Alfred Wegener Institute (Germany) with a depth resolution of 0.05 m, using the  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ )/water equilibration technique (Meyer et al., 2000). **(c)** MIS 3 (dotted light blue curve) and MIS 5 (dotted orange curve) sea level variations (Bintanja et al., 2005) reconstructed from the LR04  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthic}}$  stack (MIS 3, solid dark blue line; MIS 5, solid pink line; Lisiecki and Raymo, 2005). Both the sea level curve and the LR04  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthic}}$  stack are displayed on EDC3 timescale. The timescale synchronisation is done in Parrenin et al. (2007a). **(d)** MIS 3 (dark blue curve) and MIS 5 (pink curve)  $\text{CO}_2$  concentration. Composite  $\text{CO}_2$  from EDC and Vostok ice cores (Petit et al., 1999; Monnin et al., 2001; Lüthi et al., 2008). **(e)** MIS 3 and MIS 5 orbital contexts:  $65^\circ\text{N}$  summer insolation (full line) and obliquity (dotted line) (Laskar et al., 2004). Heinrich Events (H-events) and Greenland InterStadials (GIS) are indicated on the NorthGRIP record. Dotted grey lines show the one to one coupling observed between AIM and DO events. Marine Isotopic Sub-stages are indicated on the LR04  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthic}}$  stack. This highlights the close link between the long-term variations of ice sheet volume and the millennial scale variability since the onsets of GIS 24, 22 and 21 correspond to the transition from Marine Isotopic Sub-stages 5d to 5c, 5c to 5b and 5b to 5a, respectively.



**Fig. 2.** Synthesis of millennial and sub-millennial scale climatic variability during MIS 3 (blue curve) and MIS 5 (red curve) recorded in NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (NorthGRIP c.m., 20004) on a relative age centred on the onset of Greenland rapid events. AIM events recorded in EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  are superimposed (EPICA c.m., 2006; grey curve). Vertical dotted bars mark onsets of GIS (yellow) and precursor-type peak events (purple), sub-millennial scale variability over sequence of events 13–17 and GIS 24 (grey). Shaded grey bands indicate rebound-type events. Horizontal green arrows materialise GS duration (in dotted line when the duration is uncertain). Bars represent amplitudes of local temperature increase at the onset of GIS events based on  $\delta^{15}\text{N}$  measurements (dark bars; Huber et al., 2006; Landais et al. 2006; this study) and AIM warming amplitudes (grey bars; EPICA c.m., 2006; this study).

of atmospheric composition changes, Capron et al. (2010) depict a bipolar seesaw structure during MIS 5 extending down to GIS 25 (Fig. 2). They reveal that during the long GS 22 the corresponding AIM 21 amplitude does not reach the warming expected from the linear relationship observed during MIS 3.

In this paper, we combine the full climatic information available from the NorthGRIP and EPICA ice cores in order to provide a complete description of the abrupt climatic oscillations recorded in the polar regions over MIS 5 in comparison to MIS 3. In Sect. 2, we present the common timescales used for the NorthGRIP and EPICA ice cores over MIS 3 and MIS 5. Section 3 deals with new high resolution measurements of EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and of NorthGRIP  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  which are then used to characterize MIS 5 GS and GIS in terms of structure, temperature amplitude and their relationships with their Antarctic counterparts. In particular, we bring new evidence of sub-millennial scale variability at the onset and the end of the MIS 5 long interstadials. We then discuss the robust features and peculiarities of GIS events of MIS 3 and MIS 5 in relationship with their different climate background (i.e. ice volume, orbital contexts) in Sect. 4. Fi-

nally, in Sect. 5, we test the general applicability of the thermal bipolar seesaw concept for the entire glacial period by comparing our results with north-south time-series generated through the conceptual model of Stocker and Johnsen (2003).

## 2 Timescale synchronisation and past temperature reconstruction of NorthGRIP and EDML ice cores

### 2.1 Synchronising NorthGRIP and EDML ice cores

An accurate timescale is necessary to characterize the duration and pacing of climatic events and the sequence of events between the Northern and the Southern Hemispheres.

For MIS 3, we use the most recent GICC05 age scale (Greenland Ice Core Chronology 05) extended back to 60 ka (Svensson et al., 2008) for the NorthGRIP ice core. GICC05 is a timescale based on annual layer counting and has been shown to be compatible within the given counting error with absolutely dated reference horizons in the 0–60 ka period (Svensson et al., 2008; Fleitmann et al., 2009) with GICC05 tending to generally underestimate the age. Synchronization (e.g. Bender et al., 1994; Blunier et al., 1998)



**Table 1.** Uncertainties on MIS 5 DO events duration associated with the new EDML-NorthGRIP common timescale over MIS 5 (Capron et al., 2010). The uncertainty determination is based on the comparison of DO duration inferred from the EDML-NorthGRIP timescale with their duration on other timescales (marine sediment cores: MD95-2042, Shackleton et al. (2004) and NEAP18K, Chapman and Shackleton (2002); Sanbao Cave speleothem record, Wang et al. (2008); lake record from Monticchio, Brauer et al. (2007)).

<sup>a</sup> DO duration on each chronology: (1) EDML-NorthGRIP timescale (2) MD95-2042 timescale (3) NEAP18K timescale, (4) Sanbao Cave timescale, (5) Lago di Monticchio timescale.

<sup>b</sup> For each rapid event, we calculate the mean DO duration deduced from DO durations estimated on each chronology (a).

<sup>c</sup> The uncertainty of each event duration is given as a percentage of error calculated as the ratio between the standard deviation of DO durations on each timescale (a) and the mean event duration (b).

	DO duration on each chronology (yrs) <sup>a</sup>					Mean DO <sup>b</sup> duration (yrs)	Event <sup>c</sup> duration uncertainty (%)
	(1) EDML-NGRIP	(2) MD95-2042	(3) NEAP-18 K	(4) Sanbao Cave	(5) Monticchio		
DO25	5530	3950	2990	3970	2610	3810	30
DO24	4850	4130	4940	5150	4820	4778	8
DO23	12 570	11 190	11 530	13 900	9460	11 730	14
DO22	5870	6300	4940	6750	5340	5840	12
DO21	9350	6460	9700	7360		8218	19

performed using the isotopic composition of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and  $\text{CH}_4$  records from air entrapped in EDML and NorthGRIP ice (EPICA c.m., 2006; Blunier et al., 2007) allowed us to place the two ice cores on the same timescale. From 25 to 50 ka, the maximum uncertainty between the two records is estimated to reach 500 yrs at the onset of GIS 12.

To study MIS 5, we transfer the NorthGRIP record onto the EDML1 timescale (Parrenin et al., 2007a; Ruth et al., 2007; Severi et al., 2007) between 75 and 123 ka using also a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\text{CH}_4$  synchronisation (Capron et al., 2010). The new EDML-NorthGRIP timescale enables us to quantify the exact phasing between the onsets of AIM and GIS with an accuracy of a few centuries except for the onset of GIS 25, where the uncertainty is higher than 1 kyr due to the lack of high-resolved methane records both on EDML and NorthGRIP that would enable one to determine a precise gas age marker between the two records. Unlike for MIS 3, we are not using an absolute timescale for MIS 5 however focussing on the duration and sequence of events only requires a relative timescale. NorthGRIP basal melting induces a timescale almost linearly proportional to depth by reducing the ice thinning (NorthGRIP c.m., 2004; Dahl-Jensen et al., 2003). For the new EDML-NorthGRIP age-scale, we obtain a smooth evolution of age as a function of depth with less than 10% deviation from the slope deduced from the age/depth relationship of the NorthGRIP glaciological timescale (NorthGRIP c.m., 2004). We thus consider our age markers as being consistent with ice flow conditions at the NorthGRIP site.

We compare this new timescale with independent chronologies from other paleoclimatic archives (Table 1) and this enables us to derive uncertainties associated with the duration of each GIS/GS succession over MIS 5. In the North

Atlantic region, marine cores show rapid cooling events (C events) (McManus et al., 1994) that were associated with the GS (i.e. event C 24 is associated with GS 25, McManus et al., 1994; NorthGRIP c.m., 2004; Rousseau et al., 2006). Using such associations, NorthGRIP DO event duration is compared to the one deduced from two marine sediment cores: (i) MD95-2042, providing an age scale with two absolute age markers derived from the Hulu cave between 115 and 81 ka (Shackleton et al., 2003a; Wang et al., 2001) and (ii) NEAP18K, whose age model was constructed by correlation of the benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records with an orbitally tuned  $\delta^{18}\text{O}$  stratigraphy (Shackleton and Pisias, 1985).

Then, the same exercise is carried out by comparing our age-scale with the chronology from a lacustrine sediment core from Lago grande di Monticchio (Brauer et al., 2007) whose chronology is based on lamination counting. Finally, assuming synchronous climatic shifts at low and high latitudes enables us to compare rapid event succession recorded in ice cores through independent dating from speleothem records (i.e. Wang et al., 2001, 2008). Such a comparison is difficult because few speleothem records display a clear sequence of rapid events over MIS 5 except the record from Sanbao cave on which we can identify the onset of each GIS event (Wang et al., 2008).

Uncertainties on DO event durations (i.e. durations of GIS plus GS) obtained from the comparison of the five records are summarized in Table 1. In the following we limit our study to the sequence of events 24, 23, 22, and 21 since the EDML-NorthGRIP synchronisation lacks of robust chronological constraints around GIS 25 (Capron et al., 2010). The uncertainties associated with the durations of GIS/GS 24, 23, 22 and 21 represent less than 19% of the duration of each DO event. This general agreement makes the



**Table 2.** North-South rapid events recorded in NorthGRIP and EPICA ice cores.<sup>a</sup> NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  amplitude ( $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ) at the onset of abrupt events (NorthGRIP c.m., 2004).<sup>b</sup> Accompanying warming amplitude ( $\Delta T$ ) estimated from  $\delta^{15}\text{N}$  data with associated uncertainty.<sup>c</sup> Huber et al. (2006) and Landais et al. (2006) provide a quantification of abrupt temperature change through air isotopes measurements of most of the rapid events over the last glacial period and our study provides new results of temperature estimates at the onset of GIS 21 and GIS 22.<sup>d</sup> Spatial slope deduced at the onset of each rapid event as  $\alpha = \Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}/\Delta T$ . Note that a  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  uncertainty on temperature change is translated to an error of  $\sim 0.2$  in the calculation of  $\alpha$ .<sup>e</sup> GS durations are given (1) on the GICC05 age scale for GS 2 to GS 12 (Blunier et al., 2007; Svensson et al., 2008), (2) on ss09sea age scale for GS 18 to GS 20 (NorthGRIP c.m., 2004) and (3) on the EDML-NorthGRIP synchronised timescale for GS 21 to GS 24 (Capron et al., 2010). GS duration is defined by the interval between the midpoint of the stepwise temperature change at the start and end of a stadial. The errors associated with stadial duration are estimated by using different splines through the data that affect the width of the DO transitions and are linked to visual determination of maxima and minima during transitions. No estimate of GS is given where the beginning of the GS is hard to pinpoint due to the particular structure of events and the corresponding events are labeled with #.<sup>f</sup> AIM warming amplitudes are given for the EDML ice core based on the temperature reconstruction of Stenni et al. (2010). AIM 22 is damped after d-excess corrections and labeled as \* (See Stenni et al. (2010) for details). The amplitude is determined following EPICA c.m. (2006) from the Antarctic  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  maximum to the preceding minimum of each event. Uncertainties on MIS 3 AIM amplitudes are determined in EPICA c.m. (2006). For AIM events during MIS 2, MIS 4 and MIS 5, we consider that an error bar of  $\pm 0.4^\circ\text{C}$  encompasses the uncertainty on the determination of the warming amplitude by using different splines through the data.

DO	NG $\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ (‰) <sup>a</sup>	NG $\Delta T$ (°C) <sup>b</sup>	Reference <sup>c</sup>	NorthGRIP $\alpha$ (‰/°C) <sup>d</sup>	GS $\Delta t$ (yrs) <sup>e</sup>	AIM	EDML $\Delta T$ (°C) <sup>f</sup>	Reference
2	3.9				4100±100 (1)	2	2±0.4	This study
3	5.5				800±150 (1)	3	0.6±0.2	EPICA c.m., 2006
4	4.9				1600±250(1)	4	1.8±0.2	EPICA c.m., 2006
5	4.2				900±150(1)	5	1.1±0.2	EPICA c.m., 2006
6	4.2				1000±150 (1)	6	1.2±0.3	EPICA c.m., 2006
7	4.2				1300±250 (1)	7	1.9±0.3	EPICA c.m., 2006
8	4.7	11 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.43	1800±150 (1)	8	2.7±0.3	EPICA c.m., 2006
9	2.6	9 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.29	800±150 (1)	9	0.8±0.3	EPICA c.m., 2006
10	4	11.5 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.35	2000±250(1)	10	1.4±0.2	EPICA c.m., 2006
11	5.4	15 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.33	1100±150 (1)	11	1.5±0.4	This study
12	5.6	12.5 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.45	1600±150 (1)	12	2.4±0.4	EPICA c.m., 2006
13	2.9	8 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.36	#	13		
14	4.9	12±2.5	Huber et al., 2006	0.41	#	14		
15	4	10 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.40	#	15		
16	3.9	9 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.43	#	16		
17	4	12 (+3;−6)	Huber et al., 2006	0.33	#	17		
18	4.5	11±2.5	Landais et al., 2004a	0.41	5200±100 (2)	18	1.7±0.4	This study
19	6.7	16±2.5	Landais et al., 2004a	0.42	1600±150 (2)	19	2.1±0.4	This study
20	6	11±2.5	Landais et al., 2004a	0.55	1200±150(2)	20	1.5±0.4	This study
21	4.2	12±2.5	This study	0.35	3600±300 (3)	21	4.2±0.4	This study
22	2	5±2.5	This study	0.40	#	22	*	This study
23	3.3	10±2.5	Landais et al., 2006	0.33	1400±200 (3)	23	2.4±0.4	This study
23a	3.8				300±60 (3)	23a	1±0.4	This study
24	5	16±2.5	Landais et al., 2006	0.31	1700±100 (3)	24	3±0.4	This study
25	1.9					25		

possibility of a large (greater than 1.6 kyr) error in interstadial duration unlikely and provides a firm basis to confidently analyse the interstadial structure and pacing of these events over MIS 5.

## 2.2 Past temperature reconstructions

The stable isotopic composition of precipitation at mid and high latitudes is related to local air temperature through the so-called spatial slope (Dansgaard, 1964) with an average

of  $0.67\text{‰}-\delta^{18}\text{O}$  per  $^\circ\text{C}$  in Greenland (Johnsen et al., 1989) and  $0.75\text{‰}-\delta^{18}\text{O}$  per  $^\circ\text{C}$  in Antarctica (Lorius and Merlivat, 1977, Masson-Delmotte et al., 2008). This spatial slope, which results from air mass distillation processes, can be used as a surrogate for the temporal slope and may vary over time due to past changes in evaporation conditions or atmospheric transport. However, the ice isotopic composition as a tool for past temperature reconstructions (Dansgaard, 1964) has to be interpreted carefully. Indeed, the hypothesis of similar spatial and temporal slopes is only valid if

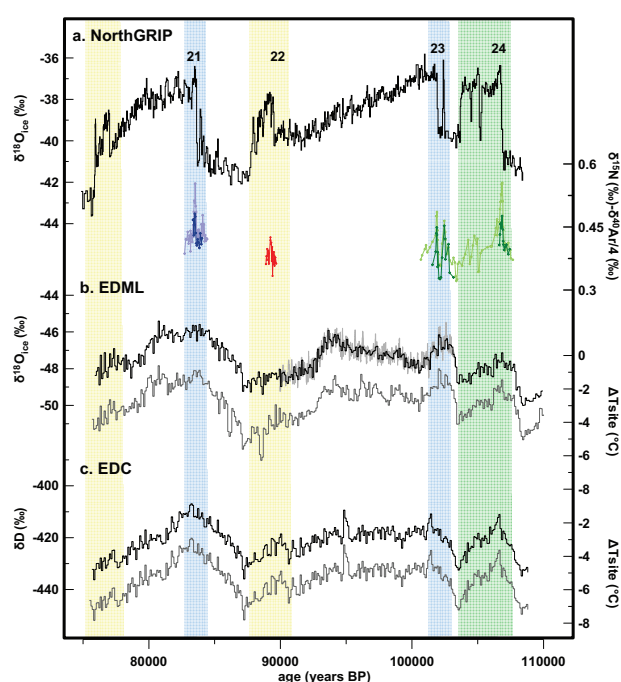
certain assumptions are satisfied, in particular those concerning the origin and seasonality of the precipitation (Jouzel et al., 1997).

In fact, past Greenland temperature reconstructions based on the spatial isotope-temperature slope have been challenged by alternative paleothermometry methods such as (i) the inversion of the borehole temperature profile (e.g. Dahl-Jensen et al., 1998; Cuffey and Clow, 1995; Johnsen et al., 1995) and (ii) the thermal diffusion of air in the firn arising during abrupt climate changes (Severinghaus et al., 1998). The quantitative interpretation of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  in term of temperature variations using this spatial relationship leads to a systematic underestimation of temperature changes (Jouzel, 1999). The amplitudes and shapes of temperature changes can be biased by past changes in precipitation seasonality (Fawcett et al., 1996; Krinner et al., 1997), changes in moisture sources during rapid events (Charles et al., 1994; Boyle, 1997; Masson-Delmotte et al., 2005a) and surface elevation (i.e. Vinther et al., 2009).

In contrast, available information suggests that reconstruction of local surface temperature in Antarctic ice cores using the present-day spatial relationship between isotopic composition of the snow and surface temperature (“isotopic thermometer”) is correct, with a maximum associated uncertainty of 20% at the glacial-interglacial scale (Jouzel et al., 2003). As a consequence, the isotopic thermometer is commonly used to quantify past changes in temperature based on the stable isotopic composition measured in deep Antarctic ice cores (e.g. EPICA c.m., 2006; Jouzel et al., 2007). More recently, a modelling study dedicated to the stability of the temporal isotope-temperature slope suggests that the classical interpretation of the ice core stable isotopes on EDC may lead to an underestimation of past temperatures for periods warmer than present conditions (Sime et al., 2009).

### 2.2.1 Greenland temperature reconstruction

Measurements of the isotopic composition of nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) and/or argon ( $\delta^{40}\text{Ar}$ ) from air trapped in ice cores provide independent quantitative reconstructions of abrupt local temperature changes (Severinghaus et al., 1998; Lang et al., 1999; Severinghaus and Brook, 1999; Landais et al., 2004a, b, c; Huber et al., 2006). Trapped-air  $\delta^{15}\text{N}$  variations are only produced by firn isotopic fractionation due to gravitational settling and thermal diffusion since atmospheric  $\delta^{15}\text{N}$  is constant over the past million years (Mariotti, 1983). The combined use of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  data together with the modelling of physical processes (densification, temperature and gas diffusion) enable the estimation of abrupt surface temperature magnitudes with an accuracy of  $2.5^\circ\text{C}$  (Landais et al., 2004a). Table 2 and Fig. 2 display a synthesis of all available  $\delta^{15}\text{N}$ -based temperature estimates for GIS amplitudes. Abrupt warmings of GIS 8 to GIS 17 vary between 8 to  $15^\circ\text{C}$  (interval of uncertainty:  $+3/-6^\circ\text{C}$ ; Huber et al., 2006). Over MIS 5, GIS 23 and 24 amplitudes



**Fig. 3.** Greenland-Antarctic isotopic records between 75 and 109 ka. **(a)** NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  records (black curve, NorthGRIP c.m., 2004),  $\delta^{15}\text{N}$  measurements at the onset of GIS 21 (light blue curve, Capron et al., 2010), 22 (red curve, this study), 23 and 24 (light green curve, Landais et al., 2006) and  $\delta^{40}\text{Ar}$  measurements at the onset of GIS 21 (dark blue curve, this study), 23 and 24 (dark green curve, Landais et al., 2006). **(b)** EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  plot of (i) bag sample data filtered on 100 yr time step (black curve; EPICA c.m., 2006) and (ii) high-resolution data (a 50 yr smoothing is performed on the 10 yr time step data, light grey curve, this study) and  $T_{\text{site}}$  reconstruction from Stenni et al. (2010, a 700 yr smoothing is performed on the 100 yr time step data, dark grey curve). **(c)** EDC  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  plot of bag sample data filtered on 100 yr time step (black curve; Jouzel et al., 2007) and  $T_{\text{site}}$  reconstruction from Stenni et al. (2010; a 700 yr smoothing is performed on the 100 yr time step data, dark grey curve). Shaded bands mark the sub-millennial scale variability over MIS 5 GIS and their counterparts in Antarctica (Rebound-type events, yellow; Precursor-type events, blue; GIS 24, green).

show a warming of  $10^\circ\text{C} \pm 2.5^\circ\text{C}$  and  $16^\circ\text{C} \pm 2.5^\circ\text{C}$ , respectively (Landais et al., 2006). In the present paper, we complete the quantification of MIS 5 abrupt warming events based on published  $\delta^{15}\text{N}$  measurements (Capron et al., 2010) with new  $\delta^{40}\text{Ar}$  data for the onset of GIS 21 and new  $\delta^{15}\text{N}$  measurements over GIS 22 (Fig. 3). Following the approach of Landais et al. (2004a), we find that the GIS 21 onset is marked by a warming of  $11 \pm 2.5^\circ\text{C}$  while new high resolution gas measurements over GIS 22 reveal a weak  $\delta^{15}\text{N}$  variation ( $0.063\text{‰}$ ) corresponding to a maximum warming amplitude of  $5^\circ\text{C}$  (Fig. 3).

Compared to the classical isotope-temperature relationship, the temporal slope between changes in  $\delta^{18}\text{O}$  and in  $\delta^{15}\text{N}$ -derived temperature at the onset of GIS events is systematically lower and varies from 0.29 to 0.55‰/°C. Previous studies suggest an effect of obliquity and ice-sheet on the temporal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ /temperature slope mainly via the seasonality of the precipitation and/or moisture source (Denton et al., 2005; Masson-Delmotte et al., 2005a; Flückiger et al., 2008). Here, we do not find any systematic relationship between the evolution of the temporal slope and the long term evolution of components such as ice sheet volume or orbital parameters. We suggest instead that the temporal slope and thus seasonality and/or moisture source change at the GIS scale.

Note that the amplitude of temperature change at the onset of the different GIS in NorthGRIP should not be used as a quantitative reference for Greenland climate. As an example, NorthGRIP and GISP2, only 325 km apart, present different temperature changes at the onset of GIS 19: 16°C and 14°C, respectively (Landais et al., 2004a; Landais, 2004). These regional differences are probably due to a more continental climate at NorthGRIP as has been suggested by the comparison of GRIP and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  curves (NorthGRIP c.m., 2004). Indeed, it has been observed that the difference in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  between NorthGRIP and GISP2 is highly correlated with past continental ice volume reconstructions. This suggests that larger ice sheets enhance the remoteness of NorthGRIP from low latitudes air masses while Summit (GRIP/GISP2) is less affected by such continentality effect. Regional differences in moisture origin during the current interglacial period have also been identified in deuterium excess profiles (Masson-Delmotte et al., 2005b). Finally changes in ice sheet topography can also generate regional elevation changes impacting regional temperature at ice core sites (Vinther et al., 2009). However, these differences modulate the regional expressions of climate variability and do not prevent us to use the NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile to qualitatively characterise the relative amplitudes and shapes (Johnsen et al., 2001; NorthGRIP c.m., 2004).

### 2.2.2 Antarctica temperature reconstruction

Few studies have used so far the gas fractionation paleothermometry method on Antarctic records (Caillon et al., 2001; Taylor et al., 2004). Based on  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  data performed on the Vostok ice core, Caillon et al. (2001) estimate a temperature change at the MIS 5d/5c transition consistent within 20% of the classical interpretation of water stable isotope fluctuations. In general, the smoother shape of millennial scale temperature changes prevents the use of the isotopic composition of the air to infer local temperature change during AIM events using thermal diffusion. For Antarctic temperature reconstruction, we thus use the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ -based method improved by using the deuterium excess data ( $d\text{-excess} = \delta D - 8 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ; Dansgaard, 1964) which allows us

to correct for the changes in moisture source conditions (e.g. Stenni et al., 2001, 2010; Vimeux et al., 2002).

Here we use two different temperature reconstructions to characterize AIM warming amplitudes in East Antarctica. First, new high resolution and already published EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and EDC  $\delta D$  profiles (Fig. 3) are corrected for global seawater isotopic composition (Bintanja et al., 2005) following Jouzel et al. (2003) and then converted to past temperatures using the observed spatial slope of  $0.82 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  per °C for EDML (Oerter et al., 2004) and  $6.04 \times \delta D$  per °C for EDC (Lorius and Merlivat, 1977; Masson Delmotte et al., 2008). These temperatures are corrected for elevation variations and changes in ice origin (upstream and elevation correction; for EDML: Huybrechts et al., 2007; for EDC: Parrenin et al., 2007b).

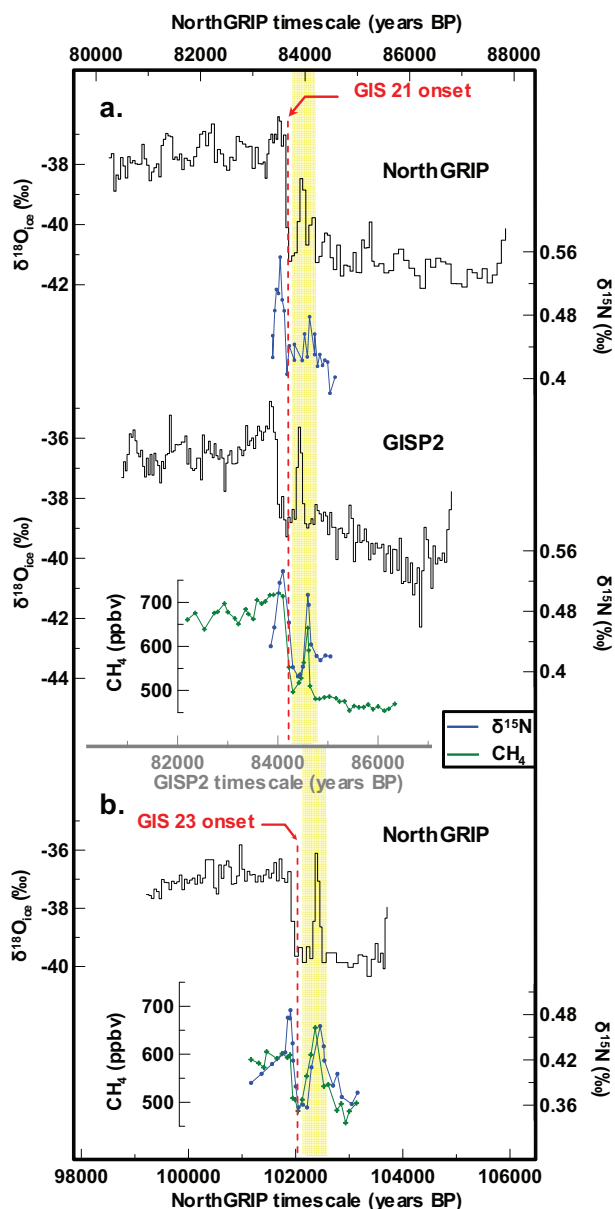
Secondly, we use the EDML and EDC temperature profiles derived using  $d\text{-excess}$  data recently published by Stenni et al. (2010). Based on isotopic profiles corrected for sea water isotopic composition and upstream effects, they estimate changes in source conditions and site temperature at both sites (Stenni et al., 2001; Masson-Delmotte et al., 2004). These site temperature reconstructions are expected to be more robust because they account for changes in evaporation conditions. However, for some rapid events, this “inverted” temperature is noisier and makes the beginning and the end of the warming more difficult to identify (Fig. 3; Stenni et al., 2010). Thus, both “classical” and “site” temperature reconstructions are used for EDC and EDML to identify AIM and associated warming amplitudes.

The AIM temperature change amplitudes are presented in Table 2. We estimate a maximum uncertainty of 0.4°C based on (i) the warming amplitude difference between the two reconstructions and (ii) the determination of the minima and maxima for Antarctic temperature changes. The moisture correction does not have any major impact on AIM amplitudes nor on their shapes.

Note that Antarctic events with amplitudes of less than 1‰ (equivalent to 0.5°C) remain delicate to interpret since corrections based on deuterium excess profiles add noise to the temperature reconstruction. We choose hereafter to discuss only small events that have a Greenland counterpart and to ignore the other small  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  fluctuations.

## 3 Structure of MIS 5 abrupt climate variability

The exceptionally long duration of the GIS during MIS 5 reveals an additional variability within the classical GIS/GS succession. Three types of sub-millennial scale events are identified: (i) short-lived and sharp warming preceding GIS 21 and GIS 23, (ii) abrupt warming during the cooling phase of GIS 21 and (iii) abrupt cooling phases during GIS 24.



**Fig. 4.** (a) Short-lived sharp warming preceding GIS 21 recorded in NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (NorthGRIP c.m., 2004) and  $\delta^{15}\text{N}$  (Capron et al., 2010) and in GISP2  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (Groote and Stuiver, 1993),  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\text{CH}_4$  (Grachev et al., 2007). (b) Short-lived sharp warming preceding GIS 23 recorded in NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (NorthGRIP c.m., 2004)  $\text{CH}_4$  (Capron et al., 2010) and  $\delta^{15}\text{N}$  (Landais et al., 2006).

### 3.1 Precursor-type peak events

The NorthGRIP isotopic profile contains dramatic reversals in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  before the two longest GIS of the entire glacial period: GIS 21 and GIS 23 (Fig. 4). The first occurs within 200 yrs with a 2.2‰ variation in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . After a short (100 yrs) return to cold conditions, GIS 21 onset occurs with a 4.2‰ increase in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . Such a precursor-type struc-

ture is also visible before GIS 23 onset: the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  rises by 3.8‰ in 125 yrs at  $\sim 102.5$  ka and then drops by 3.6‰ in 100 yrs (hereafter, denoted as GIS 23b). The return to stadial conditions lasts  $\sim 300$  yrs before  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increases by 3‰ at the onset of GIS 23.

The occurrence of precursor events is confirmed by parallel  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  variations measured in GRIP and GISP2 cores (Johnsen et al., 1992; Groote and Stuiver, 1997; Grachev et al., 2007) and by their detection in high-resolution records of  $\delta^{15}\text{N}$  data and  $\text{CH}_4$ . The precursor-type peak event leading GIS 23 exhibits a 200 ppbv variation in  $\text{CH}_4$  and a 0.050‰ rapid increase in  $\delta^{15}\text{N}$ . The reversal prior to GIS 21 is weaker in the NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (2.2‰) than GISP2 (3.4‰) whereas NorthGRIP  $\delta^{15}\text{N}$  data over this reversal indicate a 0.08‰ variation in NorthGRIP comparable to the  $\delta^{15}\text{N}$  variation of 0.09‰ measured in GISP2 (Grachev et al., 2007).

Note that these very short  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  variations are not only visible during MIS 5. Indeed, the sequence of DO events 13 to 17 during MIS 3 is also extremely unstable with short temperature peaks of 200–400 yrs accompanied by fast shifts in  $\text{CH}_4$  concentration (Blunier and Brook, 2001; Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006). This highlights that abrupt climatic variability over the glacial period is more complex than the millennial scale variations expressed by a GIS/GS succession.

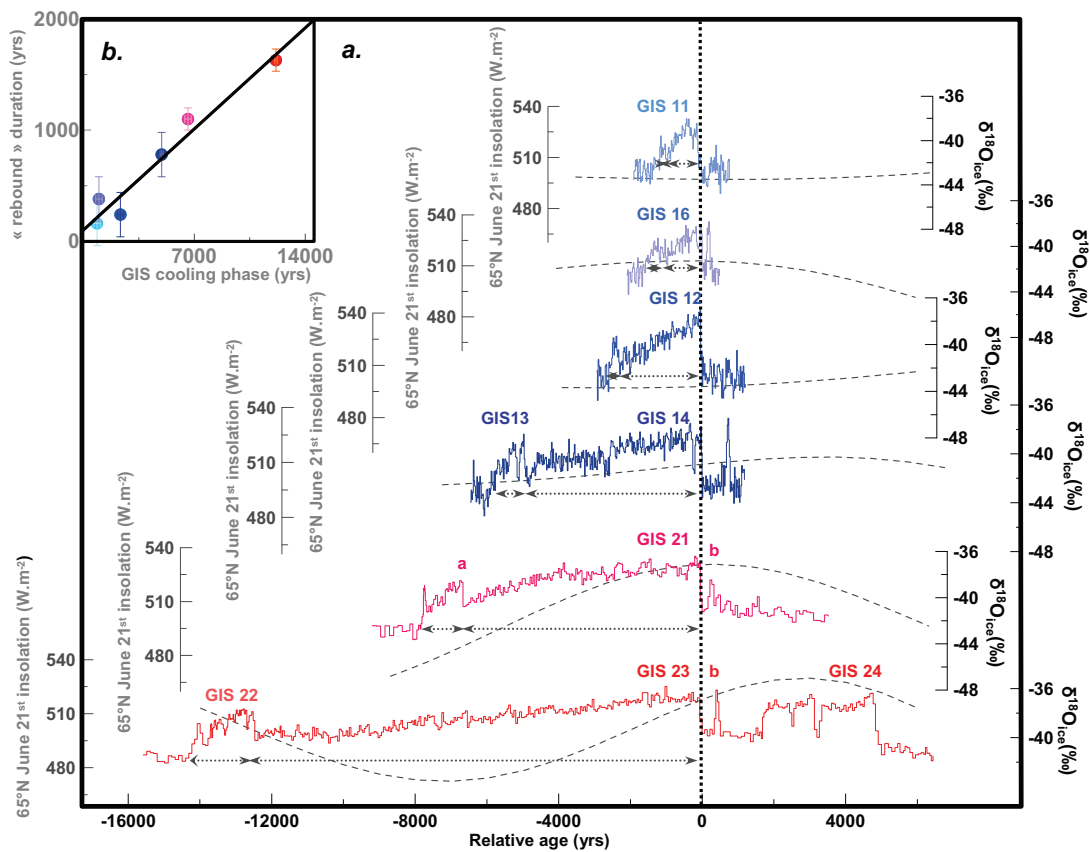
### 3.2 Rebound-type events

At the end of the regular cooling phase of GIS 21,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increases abruptly ( $\sim 2$ ‰ in less than 100 yrs) 1.2 kyrs before the sharp return to stadial conditions (Fig. 5). The large scale imprint of the GIS 21 sub-event is detected through GISP2 high resolution  $\text{CH}_4$  data (showing a 71 ppbv increase in 140 yrs; Grachev et al., 2009). This “rebound” pattern is identical in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  magnitude, duration and structure to GIS 22. GIS 23 ends with a smooth cooling making it impossible to clearly identify a GS 23 phase. Finally, the GIS 23–22 sequence of events shows exactly the same type of structure as the one observed over GIS 21.

Rebound-type events are not only restricted to MIS 5 as they are also occurring at the end of GIS 11, 12 and 16 (Fig. 5). GIS 13 also appears as a rebound event after the long GIS 14 without a clear GS 14. These rebound-type features are therefore recurrent over the glacial period and except for GIS 11 and GIS 12, are associated with the precursor-type events before GIS.

We also observe that rebound-type events are occurring at the end of a particularly long cooling phase during the GIS. Figure 5 highlights a linear link between the duration of GIS gradual cooling and the rebound event duration from multi-millennial (e.g. sequence of GIS 22–23 events and GIS 21) to few century timescales (e.g. GIS 11 and 16).





**Fig. 5.** (a) Sub-millennial scale climatic variability characterised by GIS preceded by precursor-type peak events, a rebound structure after GIS regular cooling phase and rapid cooling phases during GIS 24 (NorthGRIP c.m., 2004). 65° N insolation is superimposed to NorthGRIP isotopic records (Laskar et al., 2004). Dotted grey arrows indicate the gradual GIS cooling phase followed by the abrupt warming depicted as a “rebound” event. (b) Linear relationship between GIS cooling phase duration and associated duration of the rebound with associated uncertainties ( $R^2=0.95$ ).

### 3.3 Abrupt coolings during GIS 24

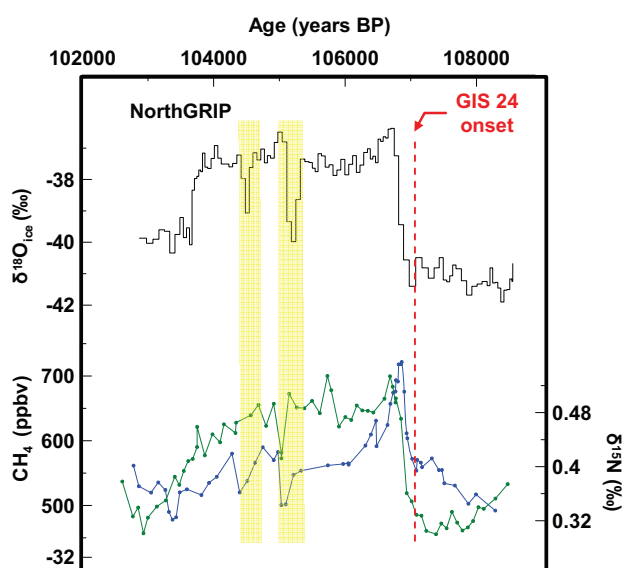
GIS 24 presents a square wave structure beginning with an abrupt temperature warming of 16 °C (Landais et al., 2006) and ending 3.2 kyrs later by a sudden return to stadial conditions (Fig. 6). The warm phase is punctuated by rapid cold events i.e. the slow  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  decrease is interrupted by a first drop of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  by 3‰ lasting 200 yrs before a return to interstadial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  level. A second cooling phase occurs 500 yrs later with a 2.5‰- $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  decrease. Finally, a stable phase is observed with a duration of 500 yrs followed by the final return to stadial conditions in less than 200 yrs. The abrupt changes in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  are due to changes in surface temperature as confirmed by the associated two 0.04‰ drops in  $\delta^{15}\text{N}$  coincident with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  abrupt variations (Fig. 6).

The first rapid cooling over GIS 24 appears to be accompanied by low latitudes counterparts as documented by a simultaneous drop in  $\text{CH}_4$  concentration over 150–200 yrs. In addition, sub-millennial scale variations in  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  have

been identified during GIS 24 (Capron et al., 2010) reflecting significant changes of biosphere and hydrological cycles at these short timescales (Landais et al., 2010).

The very rapid climatic variability observed during the sequence GIS 23–24 with rapid events occurring in addition to the classical succession of GIS and GS, shares some similarities with the sequence of GIS/GS 15–17 that include 6 to 8 individual warming events depending on what one counts as a distinct warming event (Fig. 2).

The particularity of GIS 24 is that the first short cold spell occurs only ~1380 yrs after the beginning of the GIS. The general picture of sub-millennial variability for this period is thus one of a cold event interrupting a long warm phase (GIS). By contrast, the later sub-millennial variability is better described in terms of brief warm events (GIS or precursor events) interrupting a long glacial phase (GS). With this view of a sharp cold spell interrupting a rather long warm phase, the sub-millennial variability of GIS 24 can only be compared with the 8.2 ka-event that occurred at the beginning of the Holocene (Alley et al., 1997; Leuenberger et



**Fig. 6.** GIS 24 recorded in NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (black, NorthGRIP c.m., 2004),  $\delta^{15}\text{N}$  (blue; Landais et al., 2006) and  $\text{CH}_4$  (green, Capron et al., 2010). Red dotted line marks the synchronous onset of GIS 24 recorded in both ice and gas phases. Yellow shaded bands highlight abrupt coolings which interrupt the interstadial phase.

al., 1999; Kobashi et al., 2007; Thomas et al., 2007). These two cold events occur during two different periods of transition (glacial inception for the cold events of GIS 24, end of deglaciation for the 8.2 ka-event), but both at a time when ice sheets are relatively small. The AMOC during transitional periods is expected to be subject to rapid instabilities leading to sub-millennial variability because of strong modifications of the freshwater input linked to (i) freshwater discharge (von Grafenstein et al., 1998; Clarke et al., 2004) and/or (ii) enhanced precipitation (Khodri et al., 2001) and favoured by small ice sheets (Eisenman et al., 2009).

### 3.4 Antarctic sub-millennial scale variability

The new detailed  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  measurements on the EDML ice core allow the identification of an Antarctic counterpart to the stadial phase between the precursor and GIS 23, as a 1‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  variation within a few decades (Fig. 3). This AIM shows a  $\sim 1^\circ\text{C}$  temperature increase simultaneous to the cold Greenland phase lasting  $\sim 400$  yrs. As for the rapid variability during GIS 24, Antarctic  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $T_{\text{site}}$  reconstructions also exhibit sub-millennial counterparts. After reaching a relative temperature maximum corresponding to AIM 24, the general trend shows a regular decrease interrupted by a 1 kyr plateau that may correspond to the short cold spell occurring during GIS 24 (Fig. 3).

Note that we do not identify an Antarctic counterpart to the cold phase between the precursor and GIS 21 (Fig. 3). Two hypotheses could explain such a result: (i) a lack of

resolution in the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (ii) the damping of Greenland temperature signals when transferred to Antarctica through the Southern Ocean.

## 4 Discussion

### 4.1 Millennial to sub-millennial scale GIS variability

The detailed analysis of the long GIS of MIS 5 provides evidence for sub-millennial scale variations during these phases. During GIS 21 and GIS 23, we depict a specific structure composed of a precursor-type warming event leading the GIS and a “rebound-type” abrupt event before the GIS abruptly ends. Such a structure is recurrent during MIS 3 at shorter timescales and Fig. 5 displays a linear relationship between the durations of the “rebound-type event” and of the preceding GIS regular cooling.

Inspired by the factors previously proposed for explaining the classical DO variability, we present here some of the possible mechanisms for favouring these additional sub-millennial scale features: (i) ice sheet size controlling iceberg discharges (MacAyeal, 1993) and the North Atlantic hydrological cycle (Eisenman et al., 2009) and (ii)  $65^\circ\text{N}$  insolation affecting temperature, seasonality, hydrological cycle and ice sheet growth in the high latitudes (e.g. Gallée et al., 1992; Crucifix and Loutre, 2002; Khodri et al., 2003; Flückiger et al., 2004). Note that these influences may also be enhanced through feedbacks. In particular, sea ice extent variations are often given as trigger (Wang and Mysak, 2006) or amplifiers (Li et al., 2005) of abrupt warming events.

We first discuss the link between the occurrence of the sub-millennial variability and the ice sheet volume. The length of the GIS displayed on Fig. 5 appears to be related to the mean sea level with the long GIS 23 and 21 being associated with the highest sea level while GIS 11, 12, 14 and 16 are associated with lower sea level during MIS 3 (Fig. 1). Such a link between the GIS length and sea level is expected from a simple Binge-Purge mechanism (MacAyeal, 1993): largest ice-sheets are expected to be easier to destabilize. However, such a Binge-Purge mechanism is unlikely to explain the existence of sub-millennial scale climatic events during sequences of events 21–24 and 15–17 since they occurs during relative ice sheet volume minima (Bintanja et al., 2005). A more plausible mechanism for these precursor events would be that the smaller ice sheets as observed during MIS 5 (equivalent to sea level of about 20 to 60 m above present sea level; Bintanja et al., 2005) are more vulnerable than large ice sheets observed during MIS 2–3–4 (sea level between 60 and 120 m above present sea level; Bintanja et al., 2005) to local radiative perturbations. If so, a strong  $65^\circ\text{N}$  summer insolation would lead to intermittent freshwater outputs and trigger fast changes in the AMOC intensity.



The influence of the Milankovitch insolation forcing on the sub-millennial variability can also be explored (Fig. 5). During MIS 5, the GIS 21 precursor-type event and GIS 24 are both in phase with two relative maxima in summertime insolation at 65° N. GIS 23 precursor-type event occurs during a relatively strong 65° N insolation and lags the preceding insolation maximum by only  $\sim 2.5$  kyrs (Fig. 5). During MIS 3, we again observe that precursor-type events GIS 14 and 16 are associated with secondary insolation maxima. On the contrary, GIS 11 and 12 are not preceded by a precursor and occur at a time without a marked anomaly in 65° N summer insolation. Our data therefore suggest a link between high 65° N insolation and the presence of a sub-millennial scale climatic variability in addition to the GS-GIS succession. This hypothesis also applies to the last deglaciation. Indeed, centennial-scale variations in the NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile are superimposed to the Bølling-Allerød warm phase followed by the Younger-Dryas cooling (Björck et al., 1998) while the 65° N insolation during those events is equivalent to the one observed during the sequence of events 15–17.

Finally, rebound-type events tend to be associated with long GIS intervals characterized by a slow cooling. We speculate that the rebound at the end of the GIS could be explained by an enhancement of the AMOC. Indeed, a progressive cooling could increase sea ice formation and reduce precipitation amount/runoff, increasing salinity in the North Atlantic region.

## 4.2 The bipolar seesaw pattern

In the above discussion, we described rapid climatic variations over Greenland. Here, we use our common dating of Antarctic and Greenland ice cores to study the north-south millennial scale variability over the whole glacial period and test the general applicability of the conceptual thermal bipolar seesaw of Stocker and Johnsen (2003) especially over the new types of rapid events identified over MIS 5.

### 4.2.1 Millennial scale variations

Synchronised EDML and NorthGRIP isotopic records emphasized the close link between the amplitude of MIS 3 AIM warming and their concurrent stadal duration in Greenland (EPICA c.m., 2006). To complete this description we have added on Fig. 7 DO/AIM 2, 21, 23 and 24 using our MIS 5 timescale (EPICA c.m., 2006; Capron et al., 2010). Finally, DO/AIM events 18, 19 and 20 have also been added despite a lack of precise north-south common age scale over this period (Fig. 8).

EPICA c.m. (2006) reveal a linear dependency between the amplitude of the AIM warming and the duration of the concurrent stadal in the north for the shorter GIS and GS events during MIS 3. We observe that the linear fit established over MIS 3 also captures the characteristics of DO/AIM events 19, 20, 23 and 24 (Capron et al., 2010) but

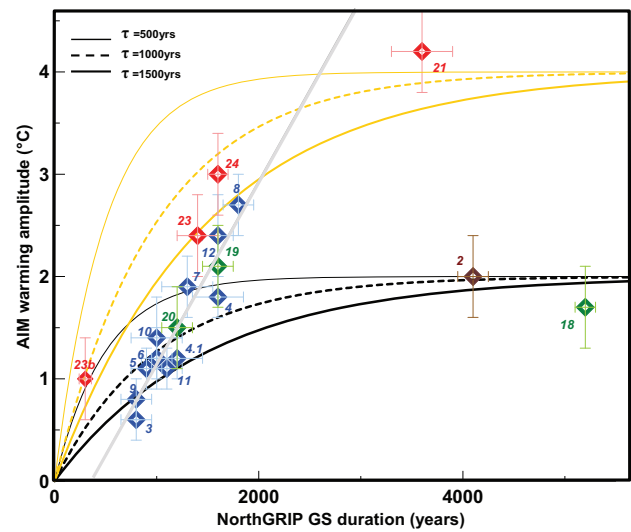
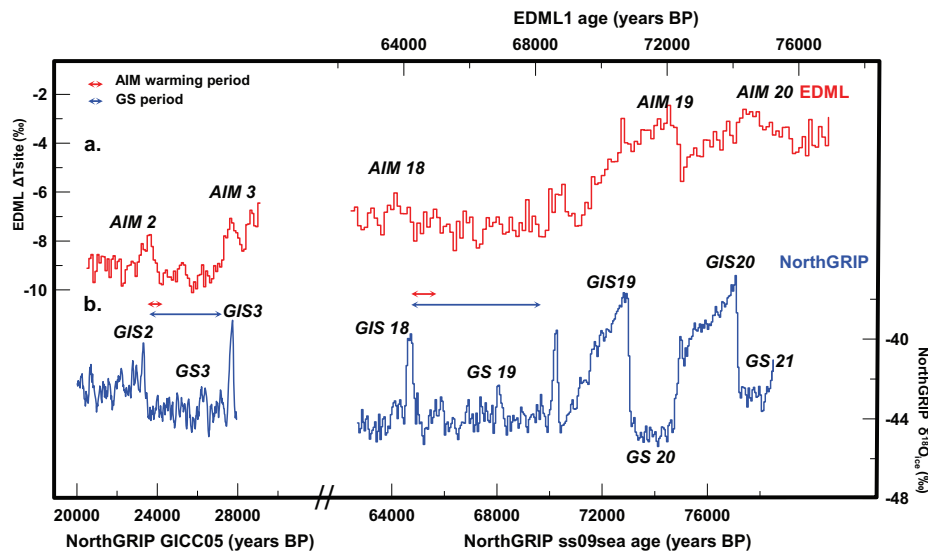


Fig. 7.

- Greenland stadal durations versus AIM warming amplitude over the last glacial period (MIS 5: red diamond, MIS 3: blue diamond, MIS 4: green diamond, MIS 2: brown diamond). Associated uncertainties are determined following EPICA c.m. (2006). Numbers indicate the corresponding AIM and DO events.
- Linear relationship for MIS 3 events established in EPICA c.m. (2006; light grey line).
- Evolutions of the relationship between Greenland stadal durations and AIM warming amplitudes inferred from the conceptual model for a thermal bipolar seesaw (Stocker and Johnsen, 2003; Eq. (1)) depending on (i) different characteristic timescales (500 yrs, thin curve; 1000 yrs, dotted thick curve; 1500 yrs, thick curve) and (ii) different values for  $T_N$  ( $-1/+1$  amplitude, black curves;  $-2/+2$  amplitude; yellow curves).

does not apply for DO/AIM events 2, 18 and 21. In fact, these DO exceptions are all preceded by exceptionally long cold periods in the NorthGRIP record. Exceptionally high temperature amplitudes would be expected from the linear regression as a GS duration of 4 kyr would correspond to an AIM warming of  $\sim 5^\circ\text{C}$ , much stronger than the observed warming amplitude of the AIM 2, 18 and 21.

This shows that for extraordinarily long stadal durations the linear relationship between the stadal duration and the accompanying Antarctic warming amplitude is no longer valid. This feature is indeed expected from the bipolar seesaw concept (Stocker and Johnsen, 2003; EPICA c.m., 2006). Stocker and Johnsen (2003) predict that for long period of reduced AMOC (equivalent to GS duration in their model) a new equilibrium is reached and the Antarctic warming would eventually end. This type of situation could be relevant for the long DO/AIM 21, while DO/AIM events during MIS 3 may be too short for an equilibrium to be reached.



**Fig. 8.** (a) EDML  $\Delta T_{site}$  (Stenni et al., 2010) over AIM 2 and the sequence of events from AIM 18 to AIM 20. All are presented on the EDML1 timescale (Ruth et al., 2007). (b) NorthGRIP  $\delta^{18}O_{ice}$  over 20–28 ka: GICC05 timescale (Svensson et al., 2008); over 63–79 ka: ss09sea glaciological timescale (NorthGRIP c.m., 2004). Red Arrows represent warming durations of AIM 2 and AIM 18 and blue arrows represent GS 3 and GS 19 durations.

Here, we make a sensitivity test for the seesaw model in our case using the equation developed in Stocker and Johnsen (2003):

$$\Delta T_S(t) = -(1/\tau) \int [T_N(t-t')e^{-t'/\tau}]dt' \quad (1)$$

Where  $\Delta T_S(t)$  represents the time-dependent temperature variation in the Southern Hemisphere,  $\tau$  is the characteristic timescale of the heat reservoir in the Southern Hemisphere,  $T_N$  denotes the time-dependent temperature anomaly of the northern end of the bipolar seesaw. This equation predicts the southern temperature in response to climate signals in the North Atlantic region. The integral form associated with a characteristic time  $\tau$  for the southern heat reservoir permits to describe the dampened temperature changes in the Southern Ocean in response to abrupt temperature changes in the North Atlantic. Following Stocker and Johnsen (2003), a value of  $-1$  for  $T_N$  stands for a GS associated with an “off” mode of the AMOC. To model the abrupt GS/GIS transition associated with resumption of the AMOC,  $T_N$  changes from  $-1$  to  $+1$ . A characteristic timescale  $\tau$  of about 1000–1500 yrs has been determined to fit the Byrd temperature curve using the GRIP data as input.

On Fig. 7, we display  $\Delta T_S$  simulations obtained with (i) changes in  $T_N$  of  $-1/+1$  and  $-2/+2$  and (ii)  $\tau$  varying between 500 and 1500 yrs. The different results clearly illustrate a saturation level reached in the south when Greenland stadials are particularly long (more than 2000 yrs). The simulations with the largest  $T_N$  amplitude ( $-2/+2$ ) permit to fit the AIM amplitude/NorthGRIP stadial duration for MIS 5 events, DO/AIM 8, 12 and 19. However, it is impossible

to simulate the behaviours of all events of the glacial period with a fixed amplitude for  $T_N$  even with very large modifications of  $\tau$ .

Our analysis suggests that larger amplitudes for  $T_N$  are needed to explain the Antarctic behaviour when ice sheets are smaller. However, one should be cautious with such interpretation since it is based on the hypothesis that the Antarctic temperature reflects the change in the Southern Ocean. This may not be systematically true. Indeed, AIM events can be linked to millennial scale temperature variations in the sub-antarctic surface waters (Pahnke et al., 2003) and a recent study based on a marine sediment core from the Southern Ocean shows that, while the amplitude of AIM 21 is clearly larger than the amplitude of AIM 23 in EPICA ice cores, the two respective Sea Surface temperature (SST) increases have the same magnitude (Govin et al., 2009). As a consequence, this change in Antarctic behaviour in regard to rapid variability of SST can be explained by variations in the heat transmission from Southern Ocean SST signals to the interior of Antarctic from one rapid event to the other. Such variations involve many further processes e.g. ocean-atmosphere heat fluxes, polar vortex position, sea-ice formation, ice sheet altitude that are in part related to ice sheets volume (Rind et al., 2001; Vellinga and Wood, 2002).

The specific behaviour observed for AIM 2 and AIM 18 is not consistent with the same thermal bipolar seesaw pattern (Fig. 8). In fact, AIM 2 and AIM 18 warming periods are shorter than the corresponding northern stadial phases,  $\sim 700$  yrs for each instead of GS durations of 4 kyrs and 5 kyrs, respectively. This highlights that Antarctic warming

does not systematically start with the beginning of a GS. Climate conditions of MIS 2 and MIS 4 were particularly cold as recorded in both marine (Bond et al., 1993; Chapman and Shackleton, 1998; de Abreu et al., 2003) and terrestrial records (e.g. Genty et al., 2003, 2006) and associated with vast ice sheets (Waelbroeck et al., 2002). Numerous studies have already shown that millennial scale climatic variability was reduced during MIS 2 and MIS 4 in relation with ice sheet volume (e.g. McManus et al., 1999; Schulz et al., 2002; Wang and Mysak, 2006; NorthGRIP c.m., 2004; Margari et al., 2010). Our study suggests that the bipolar seesaw was also affected during these cold periods.

Several explanations can be proposed for this particular see-saw pattern: a first possibility could be that the expansion of the Antarctic ice sheet and sea-ice during these two particular periods would increase the isolation of Antarctica and therefore decrease the heat received by the continent from the Southern Ocean (Levermann et al., 2007). A second possibility is linked to the AMOC activity. Marine records have revealed that the AMOC structure and dynamic was different over MIS 4 and end of MIS 2 compared to MIS 3 and MIS 5 in both hemispheres (e.g. Gherardi et al., 2009; Govin et al., 2009; Guihou, 2009). This particular configuration may have led to an AMOC not strictly in an “off” mode during the whole GS. The AMOC might have been significantly reduced for the entire cold period in the north during GS 3 and 19 but could have collapsed just a few hundred years before the end of the cold phase.

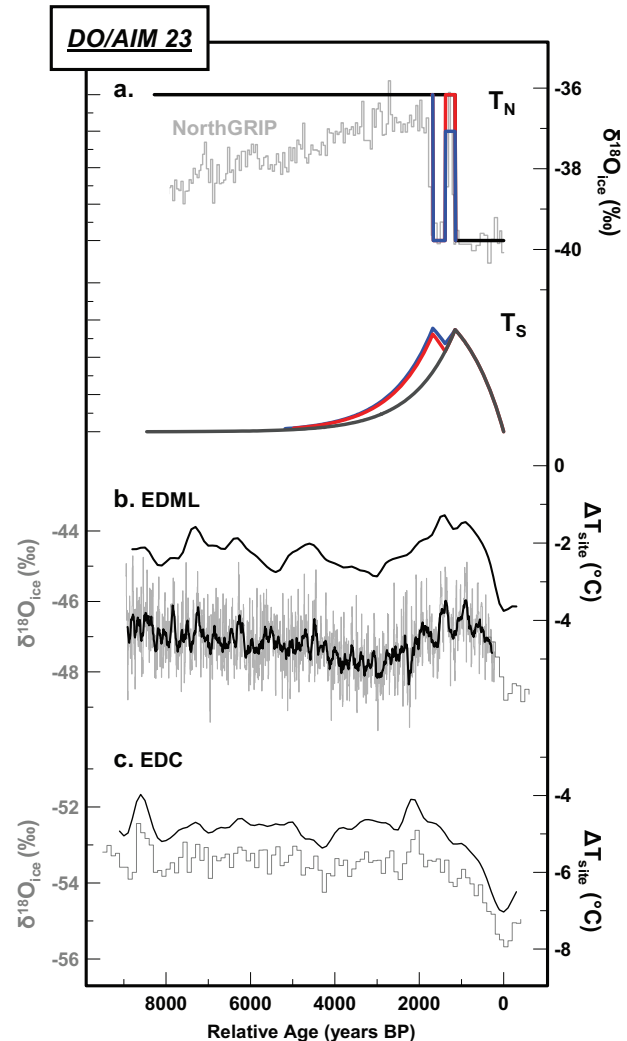
#### 4.2.2 Sub-millennial scale variations

In Sect. 3.3, we have shown that an Antarctic counterpart exists for the sub-millennial variability recorded in Greenland. This is especially obvious for GIS 23b. When displaying the amplitude of the Antarctic warming against the duration in the Greenland cold phase (Fig. 7), we find that it is consistent with the curve representing MIS 5 events. This result highlights that even at sub-millennial scale, the bipolar seesaw model of Stocker and Johnsen (2003) is still valid.

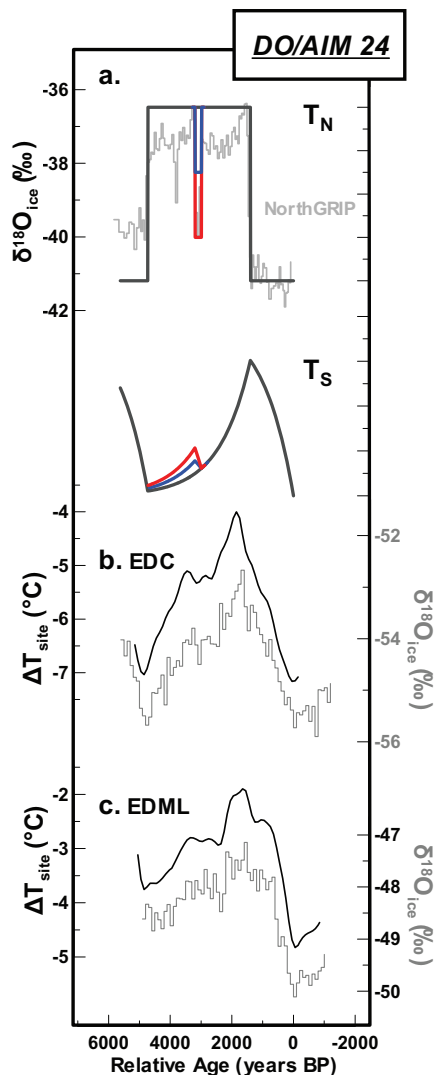
Using an amplitude of  $\pm 2$  for  $T_N$  and a characteristic timescale of 1000 yrs for the heat reservoir turned out to be the best way to describe MIS 5 rapid events. We thus apply this tuning for generating  $T_S$  curves corresponding to the sub-millennial scale structures highlighted during MIS 5 (GIS 24 and 23).

When we use a stadial duration of  $\sim 1150$  yr with a  $\sim 300$  yr cold phase between the precursor type peak event and the main abrupt warming, the conceptual model reproduces the same singular structure in the Antarctic counterpart as observed in the data (Fig. 9).

We then construct a time-series of  $T_N$  corresponding to GIS 24 characterised by an abrupt cooling phase lasting 200 yr (Fig. 10). We observe a plateau interrupting the regular cooling phase after AIM 24 as depicted by the



**Fig. 9.** (a) North-south time-series generated through the conceptual thermal bipolar seesaw model (Stocker and Johnsen, 2003) for GIS 23 associated with the precursor event. Different configurations of the northern perturbation ( $T_N$ , superimposed to NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  data) are used to simulate the response of the Southern Hemisphere ( $T_S$ ). One configuration (dark grey curve) represents the evolution of  $T_S$  in response to  $T_N$  that corresponds to an “on-off” signal with 1150 years off (amplitude  $-2$ ) and 7340 years on (amplitude  $+2$ ). Two additional configurations (blue and red curves) are superimposed to illustrate the thermal bipolar seesaw pattern at a sub-millennial scale.  $T_N$  is structured as an “on-off” signal with 1150 years off (amplitude  $-2$ ), 240 years on (red curve, amplitude  $+2$ ; blue curve, amplitude  $+1$ ), 300 years off (amplitude  $-2$ ) and 6800 years on (amplitude  $+2$ ). (b) EDML high-resolution data (a 50 yr smoothing is performed on the 10 yr time step data, light grey curve, this study) and  $T_{\text{site}}$  reconstruction from Stenni et al. (2010, a 700 yr smoothing is performed on the 100 yr time step data, dark grey curve). (c) EDC  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (grey step curve) and  $T_{\text{site}}$  reconstruction (dark grey curve; Stenni et al., 2010).



**Fig. 10.** (a) North-south time-series generated through the conceptual thermal bipolar seesaw model (Stocker and Johnsen, 2003) for GIS 24. Different configurations of the northern perturbation ( $T_N$ , superimposed to NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  data) are used to simulate the response of the Southern Hemisphere ( $T_S$ ). One configuration (dark grey curve) represents the response of the Southern Hemisphere ( $T_S$ ) to  $T_N$  that corresponds to an “on-off” signal with 1400 years off (amplitude  $-2$ ), 3330 years on (amplitude  $+2$ ) and 700 years off (amplitude  $-2$ ). Two other configurations (blue and red curves) are superimposed to illustrate the thermal bipolar seesaw pattern at a sub-millennial scale.  $T_N$  is structured as an “on-off” signal with 1400 years off (amplitude  $-2$ ), 1590 years on (amplitude  $+2$ ), 200 years off (red curve, amplitude  $-1$ ; blue curve amplitude 0), 1530 years on (amplitude  $+2$ ) and 700 years off (amplitude  $-2$ ). (b) EDC  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (Jouzel et al., 2007) and  $T_{\text{site}}$  reconstruction (Stenni et al., 2010). (c) EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (EPICA c.m., 2006) and  $T_{\text{site}}$  reconstruction (Stenni et al., 2010).

temperature reconstruction of both EPICA cores. Results obtained on both events 23 and 24 emphasize the ability of the model tuned on MIS 5 to explain the sub-millennial scale variability depicted in Antarctic isotopic records.

## 5 Summary and perspectives

In this paper, we present the most recent and accurate Greenland–Antarctica common dating over the last 123 ka using the NorthGRIP and EPICA ice cores. We used new and published measurements of air isotopic composition in the NorthGRIP ice core to compare the local amplitudes of temperature changes for GIS of MIS 5 and MIS 3. A study of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ /temperature slope at the onset of each rapid event shows a strong variability from one GIS event to another but no systematic difference between MIS 3 and MIS 5 events. For Antarctica, we have combined new and published water isotope records to present detailed temperature reconstructions of Antarctic temperature based on EPICA isotopic records.

NorthGRIP records enable us to depict the sub-millennial scale variability during the GIS of MIS 5 and thus, to highlight new type of features (GIS 21, 23) observed also during MIS 3 (GIS 11, 12, 13–14, 16). These new patterns appear as (i) precursor-type events prior to the onset of GIS (ii) rebound events at the end of GIS and (iii) centennial-scale cooling during the long and warm GIS 24. In addition to the internal forcing of ice-sheets on the climatic evolution during these events, we have proposed the external influence of the summertime insolation at  $65^\circ\text{N}$ . Disentangling the main processes leading to these sub-millennial scale structures (ice-sheet, insolation, sea-ice, and hydrological cycle forcing) will require dedicated modelling studies. Through our results, we assume that orbital-scale variations play a role in rapid climate change but, also, the millennial-scale variability may hold clues to the long term climatic changes (i.e. Weirauch et al., 2008; Wolff et al., 2009b).

Comparing Antarctic and Greenland behaviour over the succession of AIM/DO back to MIS 5 provides a more complete description of the bipolar seesaw pattern. As expected from the bipolar seesaw concept, a linear relationship between AIM amplitude and preceding GS duration only holds for shorter events, while for extraordinary long GS a new heat flux equilibrium between the Northern and Southern Hemisphere is obtained (EPICA c.m., 2006, Stocker and Johnsen, 2003) and the Southern Ocean warming ceases. The conceptual model of Stocker and Johnsen (2003) for a thermal bipolar seesaw is able to represent most of the variability of the north-south relationship depicted in Greenland and Antarctic isotopic records, even at sub-millennial timescale. However, it is not able to depict the delay of Antarctic warming after the beginning of the GS during the periods associated with large ice sheets (i.e. during MIS 2 and the end of



MIS 4). It shows that Greenland ice core temperature proxy records cannot be taken as direct proxy for AMOC changes as suggested from the conceptual model.

To go beyond our description and the conceptual model of Stocker and Johnsen (2003), the new types of DO events identified during MIS 5 should be studied with more complex models (e.g. Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Knutti et al., 2004). This would allow quantification of the influence of insolation, ice-sheet volume, sea-ice and hydrological cycle on sub-millennial-scale variability (precursor and rebound events). This should provide also a better understanding of the response of Antarctica to these types of events.

**Acknowledgements.** We are grateful to M. Crucifix, H. Fisher, A. Govin and D. Roche for discussions and their helpful comments on the manuscript. We thank Jeff Severinghaus and an anonymous reviewer for their constructive comments that help to improve the manuscript. This work was supported by ANR PICC and ANR NEEM and is a contribution to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science, Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, The Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistic was provided by IPEV and PNRA (at Dome C) and AWI (at Dronning Maud Land). This work is a contribution to the North Greenland Ice Core Project (NGRIP) directed and organized by the Department of Geophysics at the Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen. It is supported by funding agencies in Denmark (SNF), Belgium (FNRS-CFB), France (IPEV and INSU/CNRS), Germany (AWI), Iceland (RannIs), Japan (MEXT), Sweden (SPRS), Switzerland (SNF) and the USA (NSF, Office of Polar Programs). This is EPICA publication n°268 and LSCE publication n°4208.

Edited by: E. Wolff



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.



## References

- Alley, R. B., Mayewski, P. A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K. C., and Clark, P. U.: Holocene climatic instability: a prominent, widespread event 8200 years ago, *Geology* 25, 483–486, 1997.
- Barker, S., Diz, P., Jautravets, M. J., Pike, J., Knorr, G., Hall, I. R., and Broecker, W. S.: Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation, *Nature* 457, 1097–1102, 2009.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M. L., Orchardo, J., Grootes, P., Mayewski, P. A., and Meese, D. A.: Climate Correlations between Greenland and Antarctica during the Past 100 000 Years, *Nature* 372, 663–666, 1994.
- Bintanja, R., van de Wal, R. S. W., and Oerlemans, J.: Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years, *Nature*, 437, 125–128, 2005.
- Björck, S., Walker, M. J. C., Cwynar, L. C., Johnsen, S., Knudsen, K. L., Lowe, J. J., and Wohlfarth, B.: An event stratigraphy for the Last Termination in the north Atlantic region based on the Greenland ice-core record: a proposal by the INTIMATE group, *J. Quaternary Sci.*, 13, 283–292, 1998.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H. B., Hammer, C. U., and Johnsen, S. J.: Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period, *Nature* 394, 739–743, 1998.
- Blunier, T. and Brook, E. J.: Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science*, 291, 109–112, 2001.
- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Loulergue, L., and Schwander, J.: Synchronization of ice core records via atmospheric gases, *Clim. Past*, 3, 325–330, doi:10.5194/cp-3-325-2007, 2007.
- Bond, G., Heinrich, H., Huon, H., Broecker, W. S., Labeyrie, L., Andrews, J., McManus, J., Clasen, S., Tedesco, K., Jantschik, R., and Simet, C.: Evidence for massive discharges of icebergs into the glacial Northern Atlantic, *Nature*, 360, 245–249, 1992.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., and Bonani, G.: Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature* 365, 143–147, 1993.
- Boyle, E. A.: Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O}$ -T relationship: An explanation for the ice core  $\delta^{18}\text{O}$  borehole thermometry conflict?, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 273–276, 1997.
- Brauer, A., Allen, J. R. M., Mingram, J., Dulski, P., Wulf, S., and Huntley, B.: Evidence for interglacial chronology and environmental change from Southern Europe, *PNAS* 104/2, 450–455, 2007.
- Braun, H., Ditlevsen, P., and Chialvo, D. R.: Solar forced Dansgaard-Oeschger events and their phase relation with solar proxies, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L06703, doi:10.1029/2008GL033414, 2008.
- Broecker, W. S.: Paleocirculation during the last deglaciation: A bipolar seesaw?, *Paleoceanography* 13, 119–121, 1998.
- Broecker, W. S.: Does the Trigger for Abrupt Climate Change Reside in the Ocean or in the Atmosphere?, *Science*, 300, 1519–1522, 2003.
- Broecker, W. S., Bond, G., Klas, M., Bonani, G., and Wolff, W.: A salt oscillator in the glacial Atlantic? The Concept, *Paleoceanography*, 5, 469–477, 1990.
- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J., and Lipenkov, V. Y.: Timing of atmospheric  $\text{CO}_2$  and Antarctic temperature changes across termination III, *Science*, 299, 1728–1731, 2001.
- Capron, E., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Schilt, A., Masson-Delmotte, V., Buiron, D., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S. J., Leuenberger, M., Loulergue, L., and Oerter, H.: Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using  $\delta^{18}\text{O}$



- of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and  $\text{CH}_4$  measurements over MIS 5 (80–123 kyr), *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 222–234, 2010.
- Chapman, M. R., and Shackleton, N. J.: Millennial-scale fluctuations in North Atlantic heat flux during the last 150,000 years, *Earth Planet Sc. Lett.*, 159, 57–70, 1998.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Schwander, J., and Stauffer, B.: Synchronous Changes in Atmospheric  $\text{CH}_4$  and Greenland Climate between 40 kyr and 8 kyr BP, *Nature*, 366, 443–445, 1993.
- Charles, C., Rind, D., Jouzel, J., Koster, R., and Fairbanks, R.: Glacial-interglacial changes in moisture sources for Greenland: influences on the ice core record of climate, *Science*, 261, 508–511, 1994.
- Clarke, G. K. C., Leverington, D. W., Teller, J. T., and Dyke, A. S.: Paleohydraulics of the last outburst flood from glacial Lake Agassiz and the 8200 yrs BP cold event, *Quaternary Sci. Rev.*, 23, 389–407, 2004.
- Cortijo, E., Duplessy, J. C., Labeyrie, L., Leclaire, H., Duprat, J., and van Weering, T. C. E.: Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic ocean preceding continental ice-sheet growth, *Nature*, 372, 446–449, 1994.
- Crucifix, M. and Loutre, M. F.: Transient simulations over the last interglacial period (126–115 kyr BP): feedback and forcing analysis, *Clim. Dynam.*, 19, 417–433, 2002.
- Cuffey, K. M. and Clow, G. D.: Temperature, accumulation and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *J. Geophys. Res.*, 102(C12), 26383–26396, 1995.
- Dahl-Jensen, D., Mosegaard, K., Gundestrup, N., Clow, G. D., Johnsen, S. J., Hansen, A. W., and Balling, N.: Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science*, 282, 268–271, 1998.
- Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Gogineni, P., and Miller, H.: Basal melt at NorthGRIP modeled from borehole, ice-core and radio-echo sounder observations, *Ann. Glaciol.*, 37, 207–212, 2003.
- Dansgaard, W.: Stable isotopes in precipitation, *Tellus* 16, 436–468, 1964.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Steffensen, J. P., Sveinbjörnsdóttir, A., Jouzel, J., and Bond, G.: Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature*, 364, 218–220, 1993.
- de Abreu, L., Shackleton, N. J., Schönfeld, J., Hall, M., and Chapman, M. R.: Millennial-scale oceanic climate variability of the Western Iberian margin during the last glacial periods, *Mar. Geol.*, 196, 1–20, 2003.
- Denton, G. H., Alley, R. B., Comer, G. C., and Broecker, W. S.: The role of seasonality in abrupt climate change, *Quaternary Sci. Rev.*, 24, 1159–1182, 2005.
- Ditlevsen, P. D., Kristensen, M. S., and Andersen, K. K.: The recurrence time of Dansgaard-Oeschger events and limits on the possible periodic component, *J. Climate* 18, 2594–2603, 2005.
- Ditlevsen, P. D., Andersen, K. K., and Svensson, A.: The DO-climate events are probably noise induced: statistical investigation of the claimed 1470 years cycle, *Clim. Past*, 3, 129–134, doi:10.5194/cp-3-129-2007, 2007.
- Eisenman, I., Bitz, C. M., and Tziperman, E.: Rain driven by receding ice sheets as a cause of past climate change, *Paleoceanography*, 24, PA4209, doi:10.1029/2009PA001778, 2009.
- EPICA-community-members: One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica, *Nature*, 444, 195–198, 2006.
- Eynaud, F., Turon, J.-L., Sanchez-Goni, M.-F., and Gendreau, S.: Dinoflagellate cyst evidence of ‘Heinrich-like events’ off Portugal during the Marine Isotopic Stage 5, *Mar. Micropaleontol.* 40, 9–21, 2000.
- Fairbanks, R. G., Mortlock, R. A., Chiu, T.-C., Cao, L., Kaplan, A., Guilderson, T. P., Fairbanks, T. W., and Bloom, A. L.: Marine radiocarbon calibration curve spanning 10 000 to 50 000 years B.P. based on Paired  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  dates on pristine corals, *Quaternary Sci. Rev.*, 24, 1781–1796, 2005.
- Fawcett, P. J., Agustdóttir, A. M., Alley, R. B., and Shuman, C. A.: The younger dryas termination and North Atlantic deepwater formation: insights from climate model simulations and greenland ice data, *Paleoceanography*, 12, 23–38, 1996.
- Fleitmann, D., Cheng, H., Badertscher, S., Edwards, R. L., Mudelsee, M., Göktürk O. M., Fankhauser, A., Pickering, R., C. Raible, C. C., Matter, A., Kramers, J., and Tüysüz, O.: Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L19707, doi:10.1029/2009GL040050, 2009.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T. F., and Dahl-Jensen, D.:  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Global. Biogeochem. Cy.*, 18, doi:10.1029/2003GB002122, 2004.
- Flückiger, J., Knutti, R., White, J. W. C., and Renssen, H.: Modeled seasonality of glacial abrupt climate events, *Clim. Dynam.* 31, 633–645, 2008.
- Friedrich, T., Timmermann, A., Timm, O., Mouchet, A., and Roche, D. M.: Orbital modulation of millennial-scale climate variability in an earth system model of intermediate complexity, *Clim. Past Discuss.*, 5, 2019–2051, doi:10.5194/cpd-5-2019-2009, 2009.
- Gallée, H., van Ypersele, J. P., Fichet, T., Marsiat, I., Tricot, C., and Berger, A.: Simulation of the last glacial cycle by a coupled, sectorially averaged climate-ice sheet model. Part II : Response to insolation and  $\text{CO}$  variation, *J. Geophys. Res.*, 97, 15713–15740, 1992.
- Ganopolski, A. and Rahmstorf, S.: Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature*, 409, 153–158, 2001.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., and Van-Exter, S.: Precise dating of Dansgaard Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature*, 421, 833–837, 2003.
- Genty, D., Blamart, D., Ghaleb, B., Plagnes, V., Causse, C., Bakalowicz, M., Zouarif, B., Chkir, N., Hellstrom, J., Wainer, K., and Bourges, F.: Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African  $\delta^{13}\text{C}$  stalagmite profiles-comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites, *Quaternary Sci. Rev.*, 25, 2118–2142, 2006.
- Gherardi, J. M., Labeyrie, L., Nave, S., Francois, R., McManus, J. F., and Cortijo, E.: Glacial-interglacial circulation changes inferred from  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  sedimentary record in the North Atlantic region, *Paleoceanography*, 24, PA2204, doi:10.1029/2008PA001696, 2009.
- Govin, A., Michel, E., Labeyrie, L., Waelbroeck, C., Dewilde, F., and Jansen, E.: Evidence for northward expansion of

- Antarctic Bottom Water mass in the Southern Ocean during the last glacial inception, *Paleoceanography*, 24, PA1202, doi:10.1029/2008PA001603, 2009.
- Grachev, A. M., Brook, E. J., and Severinghaus, J. P.: Abrupt changes in atmospheric methane at the MIS5b-5a transition, *Geophys. Res. Lett.* 34, doi:10.1029/2007GL029799, L207703, 2007.
- Grachev, A. M., Brook, E. J., Severinghaus, J. P., and Pisias, N. G.: Relative Timing and Variability of Atmospheric Methane and GISP2 Oxygen Isotopes Between 68 and 86 ka., *Global. Biogeochem. Cy.*, 23, GB2009, doi:10.1029/2008GB003330, 2009.
- GRIP-members: Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core, *Nature*, 364, 203–208, 1993.
- Grootes, P. M., Stuiver, M., White, J. W. C., Johnsen, S. J., and Jouzel, J.: Comparison of the oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature*, 366, 552–554, 1993.
- Grootes, P. M., and Stuiver, M.: Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with  $10^{-3}$ – to  $10^5$ -year time resolution, *J. Geophys. Res.*, 102, 26 455–26 470, 1997.
- Guihou, A.: Reconstitutions des variations de la dynamique de la circulation méridienne Atlantique lors de la dernière entrée en glaciation par le rapport ( $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ) des sédiments marins, Thèse de doctorat de l'Université de Versailles St Quentin en Yvelines, 160 pp., 2009.
- Hendy, I. L. and Kennett, J. P.: Latest Quaternary North Pacific surface-water responses imply atmosphere-driven climate instability, *Geology*, 27, 291–294, 1999.
- Heusser, L. and Oppo, D. W.: Millennial- and orbital-scale climate variability in southeastern United States and in the subtropical Atlantic during Marine Isotope Stage 5: evidence from pollen and isotopes in ODP Site 1059, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 214, 483–490, 2003.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T. F., Johnsen, S., Landais, A., and Jouzel, J.: Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to  $\text{CH}_4$ , *Earth Planet. Sc. Lett.* 243, 504–519, 2006.
- Huybrechts, P., Rybak, O., Pattyn, F., Ruth, U., and Steinhage, D.: Ice thinning, upstream advection, and non-climatic biases for the upper 89% of the EDML ice core from a nested model of the Antarctic ice sheet, *Clim. Past*, 3, 577–589, doi:10.5194/cp-3-577-2007, 2007.
- Johnsen, S., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W., and Gundestrup, N.: Greenland palaeotemperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles, *Tellus*, 47B, 624–629, 1995.
- Johnsen, S. J., Dansgaard, W., and White, J. W. C.: The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions, *Tellus*, 41, 452–469, 1989.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C. U., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B., and Steffensen, J. P.: Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core, *Nature*, 359, 311–313, 1992.
- Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J. P., Henrick, B., Clausen, H. B., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjornsdottir, A., and White, J. W. C.: Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP, *J. Quaternary Sci.*, 16, 299–307, 2001.
- Jouzel, J., Alley, R. B., Cuffey, K. M., Dansgaard, W., Grootes, P., Hoffmann, G., Johnsen, S. J., Koster, R. D., Peel, D., Shuman, C. A., Stievenard, M., Stuiver, M., and White, J.: Validity of the temperature reconstruction from ice cores, *J. Geophys. Res.*, 102, 26 471–26 487, 1997.
- Jouzel, J.: Calibrating the isotopic paleothermometer, *Science*, 286, 910–911, 1999.
- Jouzel, J., Vimeux, F., Caillon, N., Delaygue, G., Hoffmann, G., Masson-Delmotte, V., and Parrenin, F.: Magnitude of the isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 108, 1029–1046, 2003.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.-M., Fisher, H., Gallet, J.-C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, J., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J.-L., Werner, M., and Wolff, E. W.: Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800 000 years, *Science*, 317, 793–796, 2007.
- Kageyama, M., Mignot, J., Swingedouw, D., Marzin, C., Alkama, R., and Marti, O.: Glacial climate sensitivity to different states of the Atlantic Meridional Overturning Circulation: results from the IPSL model, *Clim. Past*, 5, 551–570, doi:10.5194/cp-5-551-2009, 2009.
- Khodri, M., Leclainche, Y., Ramstein, G., Braconnot, P., Marti, O., and Cortijo, E.: Simulating the amplification of orbital forcing by ocean feedbacks in the last glaciation, *Nature*, 410, 570–574, 2001.
- Khodri, M., Ramstein, G., de Noblet-Ducoudre, N., and Kageyama, M.: Sensitivity of the Northern extratropics hydrological cycle to the changing insolation forcing at the 126 and 115 ky BP, *Clim. Dynam.*, 21, 273–287, 2003.
- Kiefer, T., Samthein, M., Erlenkeuser, H., Grootes, P. M., and Roberts, A. P.: North Pacific response to millennial-scale in the ocean circulation in the last 60 ka, *Paleoceanography* 16(2), 179–189, 2001.
- Knutti, R., Flückiger, J., Stocker, T. F., and Timmermann, A.: Strong hemispheric coupling of glacial climate through freshwater discharge and ocean circulation, *Nature*, 430, 851–856, 2004.
- Kobashi, T., Severinghaus, J. P., Brook, E. J., Barnola, J. M., and Grachev, A. M.: Precise timing and characterization of abrupt climate change 8200 years ago from air trapped in polar ice, *Quaternary Sci. Rev.*, 26, 1212–1222, 2007.
- Krinner, G., Genthon, C., and Jouzel, J.: GCM analysis of local influences on ice core  $\delta$  signals, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2825–2828, 1997.
- Landais, A.: Variabilité climatique rapide en Atlantique Nord: l'apport des isotopes de l'air piégé dans la glace du Groenland, Thèse de doctorat de l'Université Paris, 6, 305 pp., 2004.
- Landais, A., Barnola, J. M., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Chappellaz, J., Caillon, N., Huber, C., Leuenberger, M., and Johnsen, S. J.: A continuous record of temperature evolution over a sequence of Dansgaard-Oeschger events during Marine Isotopic Stage 4 (76 to 62 kyr BP), *Geophys. Res. Lett.*, 31, L22211.1–L22211.4, doi:10.1029/2004GL021193, 2004a.
- Landais, A., Caillon, N., Goujon, C., Grachev, A. M., Barnola, J.

- M., Chappellaz, J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., and Leuenberger, M.: Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 225, 221–232, 2004b.
- Landais, A., Caillon, N., Severinghaus, J., Barnola, J.-M., Goujon, C., Jouzel, J., and Masson-Delmotte, V.: Isotopic measurements of air trapped in ice to quantify temperature changes, *C. R. Geosci.*, 336, 963–970, 2004c.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Raynaud, D., Johnsen, S., Huber, C., Leuenberger, M., Schwander, J., and Minster, B.: The glacial inception as recorded in the North-GRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes, *Clim. Dynam.*, 26, 273–284, 2006.
- Landais, A., Dreyfus, D., Capron, E., Sanchez-Goni, M. F., Desprat, S., Jouzel, J., Hoffmann, G., and Johnsen, S.: What drive orbital- and millennial-scale variations of the  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen?, *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 235–246, 2010.
- Lang, C., Leuenberger, M., Schwander, J., and Johnsen, S.: 16 °C rapid temperature variation in central Greenland 70 000 years ago, *Science*, 286, 934–937, 1999.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M., and Levrard, B.: A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth, *A&A* 428, 261–285, 2004.
- Leuenberger, M. C., Lang, C., and Schwander, J.:  $\delta^{15}\text{N}$  measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas–ice age differences: a case study for the 8200 BP event on GRIP ice, *J. Geophys. Res.-Atmospheres*, 104, 22163–22170, 1999.
- Levermann, A., Schewe, J., and Montoya, M.: Lack of bipolar seesaw in response to Southern Ocean wind reduction, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L12711, doi:10.1029/2007GL030255, 2007.
- Li, C., Battisti, D. S., Schrag, D. P., and Tziperman, E.: Abrupt climate shifts in Greenland due to displacements of the sea ice edge, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L19702, doi:10.1029/2005GL023492, 2005.
- Lisiecki, L. E. and Raymo, M. E.: A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic delta O-18 records, *Paleoceanography*, 20, PA1003, doi:10.1029/2004PA001071, 2005.
- Liu, Z., Otto-Bliesner, B. L., He, F., Brady, E. C., Tomas, R., Clark, P. U., Carlson, A. E., Lynch-Stieglitz, J., Curry, W., Brook, E., Erickson, D., Jacob, R., Kutzbach, J., and Cheng, J.: Transient Simulation of Last Deglaciation with a New Mechanism for Bolling-Allerød Warming, *Science*, 325, 310–314, 2009.
- Lorius, C. and Merlivat, L.: Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica. Observed changes with depth in a coastal area, in: *Isotopes and impurities in snow and ice*, edited by: IAHS Publication, Vienna, IAHS, 125–137, 1977.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., and Chappellaz, J.: Orbital and millennial-scale features of atmospheric  $\text{CH}_4$  over the past 800 000 years, *Nature*, 453, 383–386, 2008.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., and Stocker, T. F.: High-resolution carbon dioxide concentration record 650 000–800 000 years before present, *Nature*, 453, 379–382, 2008.
- MacAyeal, D. R.: Binge/purge oscillations of the Laurentide ice sheet as a cause of the North Atlantic's Heinrich events, *Paleoceanography*, 8, 775–784, 1993.
- Margari, V., Skinner, L. C., Tzedakis, P. C., Ganopolski, A., Vautravers, M., and Shackleton, N. J.: The nature of millennial-scale climate variability during the past two glacial periods, *Nat. Geosci.*, 3, 127–131, 2010.
- Mariotti, A.: Atmospheric nitrogen as a reliable stable standard for  $^{15}\text{N}$  abundance measurements, *Nature*, 303, 685–687, 1983.
- Masson-Delmotte, V., Stenni, B., and Jouzel, J.: Common millennial scale variability of Antarctic and southern ocean temperatures during the past 5000 years reconstructed from EPICA Dome C ice core, *The Holocene*, 14, 145–151, 2004.
- Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S. J., White, J. W. C., Sveinbjornsdottir, A., and Fuhrer, K.: Deuterium excess reveals millennial and orbital scale fluctuations of Greenland moisture origin, *Science*, 309, 118–121, 2005a.
- Masson-Delmotte, V., Landais, A., Stievenard, M., Cattani, O., Falourd, S., Jouzel, J., Johnsen, S., Dahl-Jensen, D., Sveinbjornsdottir, A., White, J. W. C., Popp, T., and Fischer, H.: Holocene climatic changes in Greenland: different deuterium excess signals at Greenland Ice Core Project (GRIP) and NorthGRIP, *J. Geophys. Res.*, 110, doi:10.1029/2004JD005575, 2005b.
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R. T., Bromwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Gallée, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, M. M., Hoffmann, G., Lopez, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J. R., Royer, A., Uemura, R., Schmidt, G. A., Schlosser, E., Simões, J. C., Steig, E. J., Stenni, B., Stievenard, M., van den Broeke, M. R., van de Wal, R. S. W., van de Berg, W. J., Vimeux, F., and White, J. W. C.: A review of Antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation and isotopic modelling, *J. Climate*, 21, 3359–3387, 2008.
- McManus, J. F., Bond, G. C., Broecker, W. S., Johnsen, S. J., Labeyrie, L., and Higgins, S.: High-resolution climatic records from the North Atlantic during the last interglacial, *Nature*, 371, 326–329, 1994.
- McManus, J. F., Oppo, D. W., and Cullen, J.-L.: A 0.5-Million-Year Record of the millennial-scale climate variability in the North Atlantic, *Science*, 283, 971–975, 1999.
- Meyer, H., Schönike, L., Wand, U., Hubberten, H.-W., and Friedrichsen, H.: Isotope studies of hydrogen and oxygen in ground ice? Experiences with the equilibration technique, *Isot. Environ. Health S.*, 36, 133–149, 2000.
- Meyer, M. C., Spötl, C., and Magini, A.: The demise of the last interglacial recorded in isotopically speleothems from the Alps, *Quaternary Sci. Rev.*, 27, 476–496, 2008.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations over the last glacial terminaison, *Science*, 291, 112–114, 2001.
- NorthGRIP-community-members: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, *Nature*, 431, 147–151, 2004.
- Oerter, H., Graf, W., Meyer, H., and Wilhelms, F.: The EPICA ice core from Dronning Maud Land: first results from stable-isotope measurements, *Ann. Glaciol.*, 39, 307–312, 2004.
- Oppo, D. W., Lloyd, D., Keigwin, L. D., and McManus, J. F.: Persistent suborbital climate variability in marine isotope stage 5 and Termination II, *Paleoceanography*, 16, 280–292, 2001.



- Pahnke, K., Zahn, R., Elderfield, H., and Schulz, M.: 340 000-year centennial-scale marine record of Southern Hemisphere climatic oscillation, *Science*, 301, 948–952, 2003.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C., and Wolff, E.: The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core, *Clim. Past*, 3, 485–497, doi:10.5194/cp-3-485-2007, 2007.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, O., and Yoshida, N.: 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Clim. Past*, 3, 243–259, doi:10.5194/cp-3-243-2007, 2007.
- Peterson, L. C., Haug, G. H., Hughen, K. A., and Röhl, U.: Rapid Changes in the Hydrologic Cycle of the Tropical Atlantic During the Last Glacial, *Science*, 290, 1947–1951, 2000.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V. Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., and Stievenard, M.: Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399, 429–436, 1999.
- Rahmstorf, S.: Timing of abrupt climate change: A precise clock, *Geophys. Res. Lett.*, 30(10), 1050, doi:10.1029/2003GL017115, 2003.
- Rind, D., Dumeny, P., Russell, G. L., Sheth, S., Collins, D., Schmidt, G. A., and Teller, J.: Effects of glacial meltwater in the GISS Coupled Atmosphere-Ocean Model: Part I: North Atlantic Deep Water response, *J. Geophys. Res.*, 106, 27335–27354, 2001.
- Rousseau, D. D., Kukla, G., and McManus, J.: What is what in the ice and the ocean?, *Quaternary Sci. Rev.*, 25, 2025–2030, 2006.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., Bigler, M., Blunier, T., Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F., and Wolff, E.: “EDML1”: a chronology for the EPICA deep ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, over the last 150 000 years, *Clim. Past*, 3, 475–484, doi:10.5194/cp-3-475-2007, 2007.
- Sanchez-Goni, M. F., Turon, J.-L., Eynault, F., and Gendreau, S.: European climatic response to millennial-scale changes in the atmosphere-ocean system during the last glacial period, *Quaternary Res.*, 54, 394–403, 2000.
- Sanchez-Goni, M. F., Cacho, I., Turon, J.-L., Guiot, J., Sierro, F. J., Peyrouquet, J.-P., and Shackleton, N. J.: Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region, *Clim. Dynam.*, 19, 95–105, 2002.
- Schulz, M.: On the 1470-year pacing of Dansgaard-Oeschger warm events, *Paleoceanography*, 17, 4.1–4.10, 2002.
- Schulz, M., Paul, A., and Timmermann, A.: Relaxation oscillators in concert: A framework for climate change at millennial timescales during the late Pleistocene, *Geophys. Res. Lett.*, 29(24), 2193, doi:10.1029/2002GL016144, 2002.
- Severi, M., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Traversi, R., Udisti, R., Ruth, U., Fischer, H., Huybrechts, P., Wolff, E., Parrenin, F., Kaufmann, P., Lambert, F., and Steffensen, J. P.: Synchronisation of the EDML and EDC ice cores for the last 52 kyr by volcanic signature matching, *Clim. Past*, 3, 367–374, doi:10.5194/cp-3-367-2007, 2007.
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B., and Bender, M. L.: Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, 391, 141–146, 1998.
- Severinghaus, J. P. and Brook, E. J.: Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science*, 286, 930–934, 1999.
- Shackleton, N. J. and Pisias, N. G.: Atmospheric carbon dioxide, orbital forcing, and climate, *Geoph. Monog. Series*, 32, 412–417, 1985.
- Shackleton, N. J.: Oxygen isotopes, ice volume and sea level, *Quaternary Sci. Rev.*, 6, 183–190, 1987.
- Shackleton, N. J., Sanchez-Goni, M. F., Pailler, D., and Lancelot, Y.: Marine isotope substage 5e and the Eemian interglacial, *Global Planetary Changes*, 36, 151–155, 2003a.
- Shackleton, N. J., Sanchez-Goni, M. F., Pailler, D., and Lancelot, Y.: Marine isotopic Substage 5e and the Eemian interglacial, *Global Planetary Changes*, 36, 151–155, 2003b.
- Siddall, M., Thomas, F., Stocker, T., Blunier, T., Spahni, R., Schwander, J., Barnola, J.-M., and Chappellaz, J.: Marine Isotope Stage (MIS) 8 millennial variability stratigraphically identical to MIS 3, *Paleoceanography*, 22, PA1208, doi:10.1029/2006PA001345, 2007.
- Sime, L. C., Wolff, E. W., Oliver, K. I. C., and Tindall, J. C.: Evidence for warmer interglacials, *Nature*, 462, 342–345, 2009.
- Sprovieri, R., Di Stefano, E., Alessandro Incarbona, A., and Oppo, D. W.: Suborbital climate variability during Marine Isotopic Stage 5 in the central Mediterranean basin: evidence from calcareous plankton record, *Quaternary Sci. Rev.*, 25, 2332–2342, 2006.
- Steffensen, J. P., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Popp, T., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Ruth, U., Stauffer, B., Siggaard-Andersen, M.-L., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., and White, J. W. C.: High-Resolution Greenland Ice Core Data Show Abrupt Climate Change Happens in Few Years, *Science*, 321, 680–683, 2008.
- Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Jouzel, J., Longinelli, A., Monnin, E., Röthlisberger, R., and Selmo, E.: An oceanic cold reversal during the last deglaciation, *Science*, 293, 2074–2077, 2001.
- Stenni, B., Selmo, E., Masson-Delmotte, V., Oerter, H., Meyer, H., Röthlisberger, R., Jouzel, J., Cattani, O., Falourd, S., Fischer, H., Hoffmann, G., Lacumin, P., Johnsen, S. J., and Minster, B.: The deuterium excess records of EPICA Dome C and Dronning Maud Land ice cores (East Antarctica), *Quaternary Sci. Rev.*, 29, 146–159, 2010.
- Stocker, T. F., Wright, D. G., and Mysak, L. A.: A zonally averaged, coupled ocean-atmosphere model for paleoclimate studies, *J. Climate*, 5, 773–797, 1992.
- Stocker, T. F., and Johnsen, S. J.: A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw, *Paleoceanography*, 18, 1087, 8 pp., 2003.

- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J. P., and Vinther, B. M.: A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology, *Clim. Past*, 4, 47–57, doi:10.5194/cp-4-47-2008, 2008.
- Swingedouw, D., Fichet, T., Goosse, H., and Loutre, M. F.: Impact of transient freshwater releases in the Southern Ocean on the AMOC and climate, *Clim. Dynam.*, 33, 365–381, 2009.
- Taylor, K. C., White, J. W. C., Severinghaus, J. P., Brook, E. J., Mayewski, P. A., Alley, R. B., Steig, E. J., Spencer, M. K., Meyerson, E., Meese, D. A., Lamorey, G. W., Grachev, A., Gow, A. J., and Barnett, B. A.: Abrupt climate change around 22 ka on the Siple Coast of Antarctica, *Quaternary Sci. Rev.*, 23, 7–15, 2004.
- Thomas, E. R., Wolff, E. W., Mulvaney, R., Steffensen, J. P., Johnsen, S. J., Arrowsmith, C., White, J. W. C., Vaughn, B., and Popp, T.: The 8.2 ka event from Greenland ice cores, *Quaternary Sci. Rev.*, 26, 70–81, 2007.
- van Kreveld, S. A., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., Grootes, P., Jung, S., Nadeau, M. J., Pflaumann, U., and Voelker, A. H. L.: Potential links between surging ice sheets, circulation changes and the Dansgaard-Oeschger cycles in the Irminger Sea, 60–18 kyr, *Paleoceanography*, 15, 425–442, 2000.
- Vellinga, M. and Wood, R. A.: Global climatic impacts of a collapse of the Atlantic thermohaline circulation, *Climatic Change*, 54, 251–267, 2002.
- Vimeux, F., Cuffey, K., and Jouzel, J.: New insights into Southern Hemisphere temperature changes from Vostok ice cores using deuterium excess correction over the last 420 000 years, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 203, 829–843, 2002.
- Vinther, B. M., Buchardt, S. L., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S. J., Fisher, D. A., Koerner, R. M., Raynaud, D., Lipenkov, V., Andersen, K. K., Blunier, T., Rasmussen, S. O., Steffensen, J. P., and Svensson, A. M.: Holocene thinning of the Greenland ice sheet, *Nature*, 461, 385–388, 2009.
- Voelker, A. H. L.: Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database, *Quaternary Sci. Rev.*, 21, 1185–1212, 2002.
- von Grafenstein, U., Erlenkeuser, H., Müller, J., Jouzel, J., and Johnsen, S. J.: The cold event 8200 years ago documented in oxygen isotope records of precipitation in Europe and Greenland, *Clim. Dynam.*, 14, 73–81, 1998.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J. C., McManus, J. F., Lambeck, K., Balbon, E., and Labracherie, M.: Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Sci. Rev.*, 21, 295–305, 2002.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R. L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., and An, Z.: Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224 000 years, *Nature*, 451, 1090–1093, 2008.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C.-C., and Dorale, J. A.: A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China, *Science*, 94, 234–2348, 2001.
- Wang, Z. and Mysak, L. A.: Glacial abrupt climate changes and Dansgaard-Oeschger oscillations in a coupled climate model, *Paleoceanography*, 21, PA2001, doi:10.1029/2005PA001238, 2006.
- Weirauch, D., Billups, K., and Martin, P.: Evolution of millennial-scale climate variability during the mid-Pleistocene, *Paleoceanography*, 23, PA3216, doi:10.1029/2007PA001584, 2008.
- Wolff, E. W., Chappellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S. O., and Svensson, A.: Millennial-scale variability during the last glacial: The ice core record, *Quaternary Sci. Rev.*, doi:10.1016/j.quascirev.2009.10.013, in press, 2009a.
- Wolff, E. W., Fischer, H., and Röthlisberger, R.: Glacial terminations as southern warmings without northern control, *Nat. Geosci.*, 2, 206–209, 2009b.
- Wunsch, C.: Abrupt climate change: An alternative view, *Quaternary Res.*, 65, 191–203, 2006.



### 2.3. Conclusions

Les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  antarctiques et groenlandais du MIS 5 sont décrits et discutés sur l'échelle d'âge commune construite entre les forages de NorthGRIP et EDML établie dans le Chapitre IV (Figure 1). Nous proposons une reconstitution des variations de température en Antarctique en nous basant sur les deux enregistrements EPICA de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . Des nouvelles mesures de la composition isotopique de l'air permettent de déterminer une augmentation abrupte de la température de  $11 \pm 2.5^\circ\text{C}$  et inférieure à  $5^\circ\text{C}$  au début des GIS 21 et 22 respectivement (Figure 3). Ces nouveaux résultats complètent la quantification des amplitudes des événements rapides de la dernière période glaciaire et permet une étude de la relation  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}/\text{température}$  au démarrage de chaque événement rapide. Elle démontre une grande variabilité d'un événement à l'autre mais pas de différence systématique (Table 2) suggérant que la relation  $\delta^{18}\text{O}_{\text{glace}}/\text{température}$  n'est pas gouvernée par les variations des composantes lentes du système (i.e. paramètres orbitaux et volume des glaces).

L'enregistrement isotopique de NorthGRIP permet d'identifier une variabilité sub-millénaire pendant les interstades du MIS 5 qui se superpose à la succession des GIS et des GS. En amont des GIS 21 et 23, un événement rapide (réchauffement/refroidissement en une centaine d'années) précède d'une centaine d'années le réchauffement abrupt du GIS (Figure 4). La fin du GIS 21 est marquée par un réchauffement, type rebond, avant le retour vers des conditions glaciaire (Figure 5). Le GIS 22 qui suit le GIS 23, sans GS marqué entre les deux, présente la même structure. De plus, ces sous-structures semblent identifiables au MIS 3 dans les GIS 11, 12, 13-14 et 16 (Figure 5). Le GIS 24 est interrompu par au moins deux refroidissements abrupts (Figure 6) dont le premier se produit 1380 ans après le début de la phase chaude. Par la suite, la structure dans la succession des GIS-GS ressemble plutôt à de brefs réchauffements interrompant des phases froides relativement longues (événements précurseurs et GIS/GS du MIS 3). La séquence d'événements GIS 23-24 partage aussi des similitudes avec la séquence GIS/GS 15-17 puisqu'une succession de nombreux réchauffements/refroidissements est identifiée pendant la transition MIS 4/ MIS 3.

En terme de structure et d'amplitude, le premier refroidissement pendant le GIS 24 présente des similitudes avec l'événement 8.2 ka qui a lieu au début de l'Holocène (Alley et al., 1997; Kobashi et al., 2007; Leuenberger et al., 1999; Thomas et al., 2007). Le GIS 24 et l'événement 8.2 ka se produisent tous deux à la fin de périodes de transition majeures (fin de la déglaciation pour l'événement 8.2 ka et entrée en glaciation pour le GIS 24). Plusieurs études récentes mettent en évidence que les refroidissements en phase « chaude » i.e. les événements du 8.2 ka et 9.3 ka pendant l'Holocène ou encore le Younger Dryas pendant la déglaciation sont liés à des flux massifs d'eau douce : décharge du lac Agassiz pour l'événement du 8.2 ka (Alley et al., 1997), du lac Supérieur pour le 9.3 ka (Yu et al., 2010) ou encore flux d'eau douce brutal vers l'Océan Arctique via le fleuve McKenzie pour le Younger Dryas (Murton et al., 2010). Dans l'hypothèse que des mécanismes semblables opèrent pendant le GIS 24, les traces géologiques de telles décharges d'eau douce seront difficiles à mettre en évidence. Cependant, il est possible d'aller plus loin dans la description de ces événements froids pendant le GIS 24 via les paramètres mesurés dans la glace et l'air de NorthGRIP. Des enregistrements à plus haute résolution en isotopes de l'air, en méthane ou encore en isotopes de l'eau ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  et d-excess)

permettront de mieux décrire cette variabilité sub-millénaire et caractériser le contexte climatique dans lequel il se produit.

Nous proposons que ces structures particulières observées au MIS 5 soient le résultat d'un couplage entre un état de base lié au volume des glaces et un forçage externe lié aux variations d'ensoleillement de l'hémisphère nord. En effet, le GIS 24 et les événements précurseurs sont identifiés dans des phases de forte insolation aux hautes latitudes nord, ce qui laisse suggérer que des calottes de glace peu volumineuses soient d'autant plus sensibles à une modification du bilan radiatif. Les événements de rebond interviennent après des GIS qui montrent un refroidissement long et progressif : nous formulons l'hypothèse que des conditions plus froides à la fin de ces longs interstades entraînent une intensification de la circulation thermohaline par le biais de rétroactions telles que l'étendue du couvert de glace de mer.

Nous avons également décrit le mécanisme de bascule bipolaire jusqu'au DO/AIM 24 et ainsi présenté la description la plus complète possible de la bascule bipolaire climatique au cours de la dernière glaciation (Figure 7). La relation linéaire qui s'applique pour les événements du MIS 3 proposée par la communauté EPICA (2006) n'est pas valable pour tous les événements. Les résultats issus du modèle conceptuel de Stocker and Johnsen (2003) sont au contraire plus à même de décrire la variabilité nord-sud jusqu'à une échelle sub-millénaire (Figure 9 et Figure 10). Cependant, ce modèle n'est pas capable de représenter le retard du réchauffement antarctique après le début du stadaire au Groenland pendant les périodes qui correspondent à des maxima relatifs du volume des calottes de glace (pendant le MIS 2 et à la fin du MIS 4, Figure 8). Ces résultats montrent que l'état de base du système climatique influence le mécanisme de bascule bipolaire comme il semble avoir influencé la fréquence même des variations climatiques rapides de l'hémisphère nord (Wang et Mysiak, 2002 ; Schulz, 2002b; Schulz et al., 2002; van Meerbeeck et al., 2009 ; Siddall et al., 2010).

Des résultats récents ont montré également que la variabilité millénaire jouerait un rôle clé dans les transitions climatiques à long terme (i.e. Weirauch et al., 2008 ; Wolff et al., 2009b). Par exemple, Wolff et al. (2009b) montrent que les phases initiales des AIM et des terminaisons glaciaires présentent la même évolution en température et méthane. Ils spéculent qu'une déglaciation démarre comme un AIM non interrompu par un événement de DO. Ces résultats soulèvent l'idée d'un lien fort entre la dynamique climatique à l'échelle millénaire et les composantes à évolution lente.

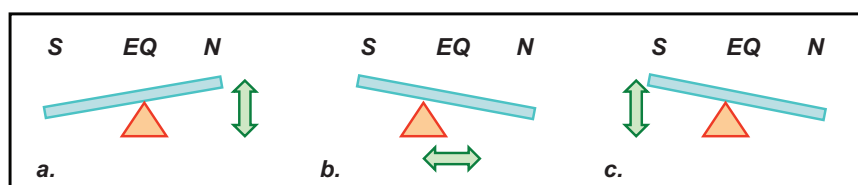
### 2.4. Discussion et perspectives

Le modèle de Stocker et Johnsen (2003) a le mérite d'être capable de représenter les séries temporelles antarctiques à partir des enregistrements groenlandais pendant les MIS 3, 5 et le début du MIS 4. Cependant il est basé sur plusieurs hypothèses que nous discutons ici. D'une part, il propose une vision simpliste du schéma de bascule bipolaire puisqu'il suppose que la température de l'Océan Austral est uniquement gouvernée par la température au nord et considère finalement la température du Groenland comme un indicateur des variations d'intensité de la circulation thermohaline. Knutti et al. (2004) à partir d'un EMIC montrent que pour un même forçage en température, l'amplitude du réchauffement de l'Océan Austral varie en fonction de l'intensité d'un flux d'eau imposé en Atlantique Nord. Les exceptions au schéma de bascule sur les DO/AIM2 et 18 indiquent que le lien n'est pas aussi direct entre ces deux paramètres. En

ajoutant un terme permettant de prendre en compte le flux d'eau dans le modèle conceptuel de Stocker et Johnsen (2003), Knutti et al. (2004) proposent une représentation semblable du schéma de bascule bipolaire mais la prise en compte de ce terme va surtout influencer la valeur du paramètre  $\tau$  dont la signification de la valeur de l'ajustement doit être expliquée.

Pour ce qui est de l'assimilation de  $T_S$  à la température en Antarctique, nous pouvons également nous interroger sur les mécanismes de propagation du signal autour de l'Antarctique : *comment se fait la transmission du signal climatique entre l'Océan Austral et l'Antarctique ?* L'observation de l'enregistrement de  $\delta^{18}O_{\text{benthic}}$  de la carotte MD02-2488 située dans l'Océan Austral suggère par exemple une amplitude beaucoup plus importante de l'AIM 23 que celle de l'AIM 21 (Govin et al., 2009) alors que ce dernier est clairement considéré dans les enregistrements isotopiques des glaces antarctiques comme l'événement le plus long et le plus marqué (Jouzel et al., 2007 ; Stenni et al., 2010). De plus, les profils isotopiques de TALDICE et EDC, situés dans le secteur indien du continent n'enregistrent pas l'AIM 2 (Stenni et al., soumis). Des études sur la variabilité régionale du climat en Antarctique doivent être menées pour améliorer notre connaissance de la propagation du signal climatique entre l'Océan Austral et l'Antarctique et en particulier du mécanisme de bascule bipolaire (axe de recherche « IPICS 40, 000 year network »). Les recherches doivent s'orienter (i) vers la reconstitution des variations de paramètres locaux tels que le couvert de glace de mer ou la circulation atmosphérique régionale qui ont pu avoir une influence à ces échelles d'espace (ii) la modélisation du lien entre la circulation atmosphérique en Antarctique et le mécanisme de bascule climatique.

Pour aller plus loin que notre description et le modèle simple de Stocker and Johnsen (2003), les nouveaux “types” d'événements rapides identifiés au MIS 5 doivent être étudiés avec des modèles climatiques plus complexes (e.g. Ganopolski and Rahmstorf, 2001; Knutti et al., 2004). Ils permettront de (i) quantifier les influences respectives des variations d'insolation, du volume des calottes de glace, de l'extension de la glace de mer et de l'intensité du cycle hydrologique sur les événements sub-millénaires identifiés (les événements précurseurs et les rebonds climatiques) et (ii) de mieux comprendre la réponse de l'Antarctique à ces variations climatiques rapides en fonction de l'état de base du système climatique. L'utilisation de GCM pour des simulations transitoires de plusieurs milliers d'années est désormais possible (Liu et al., 2009 ; Otto-Bliesner et Brady, 2010). De tels modèles permettraient aussi de proposer une vision plus réaliste des rétroactions en jeu.



**Figure V.7.** *a and b cases correspond to the bipolar seesaw seen with mechanical analogues (Stocker, 1998) for two different types of behaviour of the climate system as a response to perturbations (arrows). a. Perturbations in the northern high latitudes (e.g. meltwater from the continental ice sheets) trigger transitions between different states of the thermohaline circulation in the North Atlantic. b. Perturbations in the tropical region (e.g. hydrological cycle feeding into the Hadley cell) cause transitions between different states of the thermohaline circulation in the North Atlantic. We add to these two representations the case c with perturbation in the southern high latitudes (e.g. enhancement of AABW formation linked to sea ice cover) (Knorr and Lohman, 2004).*

Dans notre étude, nous avons suivi l'interprétation traditionnelle d'un mécanisme de bascule bipolaire initié en Atlantique Nord. Il est cependant envisageable que le bilan hydrologique de l'océan dans d'autres régions ait pu être perturbé. *Est ce que l'Antarctique se contente effectivement de répondre de façon atténuée aux variations climatiques initiées dans le nord ou peut-elle être au contraire un élément amplificateur permettant de déclencher la variabilité abrupte enregistrée dans les glaces groenlandaises (Figure V.7) ?*

L'analyse sédimentologique de carottes marines prélevées dans l'Océan Austral suggère que des flux d'eau douce puissent provenir de l'Antarctique en lien avec grandes quantités d'icebergs (Labeyrie et al., 1986 ; Kanfoush et al., 2000 ; Rohling et al., 2004). Ceci a pu entraîner des différences de densité entre les eaux NADW et AABW et donc une modification de la circulation thermohaline (Weaver et al., 2003). Les études de modélisation testant l'impact de flux d'eau dans l'Océan Austral sur l'AMOC sont peu nombreuses (e.g. Singedouw et al., 2009 ; Knorr and Lohmann, 2003). Knorr et Lohman (2003) proposent que l'augmentation du couvert de glace de mer autour de l'Antarctique a permis une amplification de la plongée des eaux AABW, déclenchant le réchauffement du Bølling pendant la dernière déglaciation. Récemment, l'impact de la position des vents d'ouest sub-polaires de l'hémisphère sud sur la circulation thermohaline a été testé (Sijp and England, 2009). L'étude montre que cela module les contrastes de salinité de surface entre les différents bassins océaniques et en particulier que les eaux qui s'écoulent dans l'Atlantique via le courant des Aiguilles puissent moduler l'intensité de la formation de NADW en période glaciaire.

La formation des eaux AABW a pu varier tout autant que la formation de NADW sans être une conséquence de cette dernière (Paillard, 2004). Cette hypothèse formulée par D. Paillard reprend celle de l'oscillateur halin (Broecker, 1990) mais place ce réservoir dans l'Océan Austral. Ce mécanisme ne fait pas intervenir les calottes de glace et donc soutient l'idée que la variabilité climatique rapide puisse se déclencher pendant l'entrée en glaciation alors que les calottes de l'hémisphère nord sont de taille modeste. Des travaux en cours, en modélisation océanique, suggèrent également que des oscillations climatiques puissent être engendrées en changeant le bilan de sel dans l'Océan Austral en plus d'oscillations millénaires associées à une instabilité localisée dans l'hémisphère nord (O. Arzel, comm. pers.).

Toutefois, des études de modélisation basées sur des modèles de complexité intermédiaire suggèrent que la bascule bipolaire n'est pas un mécanisme symétrique (Seidov et al., 2005 ; Stouffer et al., 2007 ; Swingedouw et al., 2009 ; Roche et al., 2010) : si le flux d'eau douce est placé en Atlantique Nord, la réduction/arrêt de la formation de NADW va se ressentir dans l'Océan Austral, tandis qu'un flux d'eau douce ajouté dans l'Océan Austral réduit la formation de AABW et refroidit fortement la région mais, aucun réchauffement ou seul un réchauffement faible est observé en Atlantique Nord.

Le manque de contrainte sur la datation nord-sud à l'entrée en glaciation ne permet pas de savoir d'où est venue la perturbation au départ pour déclencher le mécanisme de bascule bipolaire. Un effort doit être fait du côté des données pour obtenir des enregistrements antarctiques à haute résolution **(i)** sur l'entrée en glaciation qui pourront être comparées aux enregistrements groenlandais (partie suivante) et **(ii)** qui permettront de mieux connaître les sources potentielles d'eau douce dans l'hémisphère sud.

Les séries paléoclimatiques et l'analogie à une bascule mécanique ne répondent pas à la question d'où vient la perturbation. Or notre étude néglige l'hypothèse d'un point de déclenchement aux tropiques (Cane, 1998 ; Figure V.7). L'influence du phénomène ENSO (El Niño Southern Oscillation) a été analysée et il semble que lors de phases chaudes, le transport de vapeur d'eau vers les hautes latitudes nord est intensifié et modifie le bilan d'eau douce (évaporation moins précipitation) de l'Océan Atlantique (Schmittner et al., 1999). Les résultats obtenus à l'aide d'un modèle couplé océan-atmosphère suggèrent que si l'anomalie positive entre l'évaporation et les précipitations persiste pendant plusieurs décennies, cette modification du cycle hydrologique peut avoir un impact significatif et entraîner une diminution de l'intensité de la circulation thermohaline en Atlantique Nord. Les données paléoclimatiques aux tropiques restent cependant trop éparses pour avoir une représentation précise des variations climatiques pendant la dernière période glaciaire dans ces régions.

### **3. Mise en place de la variabilité climatique rapide au Groenland**

#### **3.1. Résumé du manuscrit**

Ce manuscrit est centré sur la dynamique du climat pendant l'entrée en glaciation (~120-110 ka) qui est caractérisée par une diminution de l'obliquité, une augmentation de la précession et la construction des calottes de glace de la dernière période glaciaire. En particulier l'étude se concentre sur le premier événement rapide, le DO 25 (~116 ka) dont l'amplitude dans le profil de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  de NorthGRIP correspond à seulement un tiers de l'amplitude moyenne observée pour les événements de DO suivants. De plus, peu d'enregistrements paléoclimatiques aux plus basses latitudes et dans l'hémisphère sud mettent en évidence de façon claire des contreparties à cet événement (Figure 1). Nous avons exploité différents paramètres mesurés à haute résolution dans le forage de NorthGRIP pour caractériser la structure, l'amplitude et l'impact géographique et environnemental de cet événement rapide qui initie la variabilité climatique rapide du dernier cycle climatique. Ceci nous permet de discuter sa place dans la dynamique générale du climat.

Ce travail s'appuie ainsi sur l'analyse conjointe du  $\delta^{15}\text{N}$ , du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et du  $\text{CH}_4$  mesurés dans la phase gaz et des teneurs en deutérium et oxygène 18 de la glace ( $\text{d-excess} = \delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$  ; Dansgaard, 1964). Ces paramètres apportent à la fois des informations climatiques locales ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) et des contraintes sur les changements atmosphériques et environnementaux des plus basses latitudes ( $\text{CH}_4$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\text{d-excess}$ ) (Figure 2).

La mesure des isotopes de l'azote nous permet d'identifier clairement deux réchauffements abrupts : un réchauffement de  $3 \pm 2.5^\circ\text{C}$  qui caractérise le début de la phase chaude (GIS 25) et un réchauffement abrupt à la fin de cet interstade de  $5 \pm 2.5^\circ\text{C}$  (noté GIS 25s).

Si une augmentation abrupte de méthane de l'ordre de 60 ppbv se produit en phase avec l'augmentation de température au début du DO 25, d'autres variations du même ordre de grandeur (40-50 ppbv) se produisent pendant le stade qui précède et la phase chaude qui suit. En lissant le signal de méthane de façon à faire disparaître les variations pluri-décennales, nous obtenons une image de la relation méthane-température différente de celle qui prévaut sur la succession GIS/GS du glaciaire : la teneur en méthane augmente de façon lente, environ 1000 ans avant le démarrage abrupt du DO 25. En outre, la relation entre les variations millénaires de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  et la séquence GS 26-GIS 25 est différente du schéma identifié dans la suite du MIS 5



(Landais et al., 2010b). Ces résultats illustrent l'existence d'un couplage particulier entre les hautes et les basses latitudes pendant l'entrée en glaciation.

L'analyse conjointe des teneurs en deutérium et en oxygène 18 donne accès au d-excess qui peut être considéré comme un traceur des conditions climatiques de la région d'évaporation de la masse d'eau précipitant au Groenland (Johnsen et al., 1989). Le d-excess de NorthGRIP nous apporte donc des informations supplémentaires sur le lien avec les plus basses latitudes et le cycle hydrologique. Il présente une évolution constante pendant l'entrée en glaciation et ne porte pas l'empreinte du DO 25 suggérant qu'aucune réorganisation majeure du cycle hydrologique ne se produit pendant cet événement. Au contraire, la séquence d'événements GIS 25s-GS 25-GIS 24 présente une claire antiphasse entre le d-excess et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . Ce schéma a été interprété précédemment comme une région source des précipitations plus chaude pendant les stades que les interstades en lien avec un déplacement abrupt vers le sud des régions d'évaporation lors des stades, les régions des hautes latitudes étant trop froides pour que l'évaporation soit significative (Masson-Delmotte et al., 2005).

L'identification d'une contrepartie antarctique à ce premier événement reste ambiguë (Figure 1). En effet les profils de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  des carottes EPICA ne montrent pas la même variabilité pendant l'entrée en glaciation. De plus la variabilité sub-millénaire identifiée dans le profil de méthane mesuré sur NorthGRIP limite l'établissement d'une échelle d'âge commune précise avec une carotte antarctique. Ces petites variations de méthane seront difficiles à identifier en raison de l'atténuation du signal de méthane dans les carottes antarctiques en lien avec les processus de diffusion dans le névé (Spahni et al., 2003).

Au démarrage du GIS 25, le couplage entre les hautes et les basses latitudes est différent de celui qui prévaut en glaciaire et cet événement abrupt n'a pas d'impact significatif sur le cycle hydrologique en Atlantique Nord. Au contraire, ces liens se mettent en place sur le GIS 25s puisque cet événement, de plus forte amplitude, présente des caractéristiques qui prévalent sur les événements de DO suivants e.g. augmentation en phase de la température groenlandaise et de la concentration en méthane, relation en anti-phase entre le d-excess et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ . Le DO 25 illustre ainsi la transition de la dynamique climatique d'un état interglaciaire vers un état glaciaire.

En l'absence d'évidence claire de débâcles d'icebergs et de changement important de l'intensité de l'AMOC, les mécanismes de déclenchement de cet événement sont certainement différents de ceux invoqués classiquement pour expliquer la succession des événements de DO. Nous proposons plutôt un lien étroit entre le forçage orbital et l'initiation de la variabilité climatique rapide. En effet, le climat des hautes latitudes est très sensible à la diminution d'insolation locale. Ainsi, nous suggérons que le refroidissement engendré entraîne une expansion de la glace de mer en Atlantique Nord, qu'il en résulte des eaux de surface plus froides et plus denses. Au delà d'un certain seuil, la densification progressive de ces eaux de surface a pu entraîner une augmentation de l'intensité de l'AMOC et donc provoquer l'augmentation de température abrupte du DO 25 observée pendant l'entrée en glaciation. Ce mécanisme a été évoqué auparavant pour les longs interstades du MIS 5 qui se terminent par un « rebond climatique » (Capron et al., 2010a). La séquence climatique que constitue l'entrée en glaciation associée au DO 25 montre d'ailleurs une structure semblable à celle observée sur les longs interstades du MIS 5. Ces résultats illustrent le fort lien entre la variabilité lente du système climatique gouvernée par le forçage orbital et l'initiation de la variabilité climatique rapide.

**3.2. The onset of abrupt climatic variability at the end of the last interglacial**

*Soumis à Nature Geoscience le 5 novembre 2010*

**The onset of abrupt climatic variability at the end of the last interglacial**

E. Capron<sup>1\*</sup>, A. Landais<sup>1</sup>, J. Chappellaz<sup>2</sup>, D. Buiron<sup>2</sup>, H. Fischer<sup>3,4</sup>, S. J. Johnsen<sup>5</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, T. F. Stocker<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Institut Pierre-Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, 91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS-UJF, 38400 St Martin d'Hères, France

<sup>3</sup>Climate and Environmental Physics, Physics Institute, and Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>4</sup>Alfred Wegener Institute, Institute for Polar and Marine Research, Am alten Hafen 26, 27568, Bremerhaven, Germany

<sup>5</sup>Department of Geophysics, Julianes Maries Vej 30, University of Copenhagen, 2100 Copenhagen, Denmark

\*now at the British Antarctic Survey, NERC, High Cross, Madingley Road, Cambridge CB3 0ET, United Kingdom, e-mail : [ecap@bas.ac.uk](mailto:ecap@bas.ac.uk)

**Water stable isotope records from central Greenland<sup>1</sup> have revealed 24 major abrupt climatic events, punctuating the last glacial period. These so-called “Dansgaard-Oeschger” (DO) events have a worldwide character captured by oceanic and continental records<sup>2</sup>, with counterparts as far away as in Antarctica<sup>3</sup>. They are commonly thought to be linked with intensity shifts of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC), possibly driven by perturbation of glacial ice sheet freshwater<sup>4,5</sup>. The discovery in the NorthGRIP ice core<sup>6</sup> of a rapid event albeit less prominent at the end of the last interglacial, labelled Greenland InterStadial 25 (GIS 25), was thus somewhat surprising. Here, we investigate the structure and the global fingerprint of GIS 25 through a multi-parametric study based on ice and trapped air in the NorthGRIP ice core. This first abrupt warming appears to be a regional feature associated with the end of the last interglacial in Greenland. We propose that, in contrast with subsequent larger-scale rapid events, the onset of GIS 25 is triggered**

**by rapid modification of sea-ice extent in the North Atlantic Ocean due to the significant decrease of the summer Northern insolation at the end of the last interglacial.**

A DO event is classically described as an abrupt warming reaching 8-16°C within decades<sup>7,8</sup>, leading to a transient warm phase (GIS) before an abrupt return to the cold stadial state (GS, for Greenland Stadial). The first abrupt warming of the last glacial period, the onset of GIS 25, was recently identified as a small  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  peak at ~112 ka on the EDC 3 timescale<sup>9</sup> (only ~one third of a “classical” DO magnitude) interrupting the long term cooling trend in Greenland corresponding to the glacial inception (Figure 1). This period corresponds to a time of decreasing obliquity and increasing precession and is characterized by progressive ice sheet growth reaching at Marine Isotopic sub-Stage 5d at least one quarter of the volume of the ice sheet during full glacial conditions<sup>10,11</sup> (Figure 1). Estimating the magnitude of the Greenland temperature shift at the onset of GIS 25 is not straightforward since  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  is affected by precipitation seasonality and/or shifts in moisture sources<sup>12</sup>. In a few records of mid and low latitudes, a small change in temperature and/or precipitation is seen before the large DO 24 (ref. 13, 14, 15) and it is impossible to unambiguously identify an Antarctic counterpart from the different ice cores records going back to the last interglacial<sup>16</sup>. In this paper, we expand the characterization of DO 25 using a wealth of parameters measured on the ice and the trapped air of the NorthGRIP ice core to quantify the temperature evolution and to investigate its imprint in atmospheric composition.

We first present new high resolution  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  measurements covering the glacial inception between 108 and 123 ka (Figure 2; Table 1). Two abrupt variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  are objectively identified using the RAMPFIT software<sup>17</sup>: the onset of GIS 25 is characterized as a 1.1‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase and the end of GIS 25 is punctuated by a second abrupt 1.5‰  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  increase (this sub-event is referred later as GIS 25s). These magnitudes are significantly reduced in comparison to subsequent GIS onsets (Figure 1). Note that while the location of GIS 25 close to bedrock (80 m) favours a strong influence of ice diffusion, this will only dampen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  high frequency variability<sup>18</sup> and the rate of abrupt variations but this should not affect the magnitude of abrupt stepwise  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  shifts.

The magnitude of abrupt surface temperature changes can be quantified based on firn thermal fractionation affecting trapped air  $\delta^{15}\text{N}$  (ref. 19). Our new high resolution  $\delta^{15}\text{N}$  profile reveals an increase of 0.044‰ at GIS 25 onset and a second peak of 0.086‰ at GIS 25s (Figure 2; Table 1). Using a firn gas diffusion model<sup>8,20</sup> to reproduce the  $\delta^{15}\text{N}$  evolution by adjusting the prescribed surface temperature scenario, the best fit between measured and modelled  $\delta^{15}\text{N}$  is obtained for warming of  $3 \pm 2.5^\circ\text{C}$  and  $5 \pm 2.5^\circ\text{C}$  at GIS 25 onset and GIS 25s respectively. The

warming at the GIS 25 onset is three to up to five times smaller than for the subsequent abrupt events<sup>8</sup>. The temporal  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ /temperature slope is estimated at 0.4‰/°C and 0.3‰/°C for GIS 25 onset and GIS 25s respectively. These values are weaker than the present-day spatial slope  $\sim 0.67\text{‰}/^\circ\text{C}$ , ref. 6) but consistent with other temporal slopes estimates at NorthGRIP for the last glacial period<sup>8,7,21</sup>.

The NorthGRIP ice core also allows exploring the concurrent changes in atmospheric composition. First, its methane record has been improved towards a  $\sim 70$  yr-resolution. This record captures four significant rapid increases of up to 40 ppbv in 130-240 yrs between 111 ka and 117 ka (Figure 2). The youngest sharp methane peak of  $47 \pm 11$  ppbv occurs at the same depth as the 0.086‰  $\delta^{15}\text{N}$  increase in the gas phase, demonstrating unequivocally that it is in phase with GIS 25s. Such a parallelism between Greenland abrupt warming and methane rises is systematic during subsequent GIS onsets and classically interpreted as reflecting changing emissions from tropical and boreal wetlands<sup>22</sup> in phase with Greenland temperature. We also identify a  $59 \pm 7$  ppbv methane increase concurrent to the onset of GIS 25 as recorded in the  $\delta^{15}\text{N}$  profile. This short-lived methane peak is immediately followed by a return to stadial levels in opposite with the slower methane decrease over the course of the GIS observed for the subsequent events. Two similar methane peaks are also identified during GS 26 and GIS 25 when no significant Greenland temperature change is depicted. Such abrupt  $\sim 50$  ppbv peaks, including the one at the onset of GIS 25, vanish when considering a low frequency methane curve while the multi-centennial variations associated with the subsequent GIS onsets are preserved. Indeed, the low frequency methane curve shows only a smoothed increase leading by approximately a thousand years the abrupt GIS 25 temperature rise (Figure 2).

The isotopic composition of oxygen in air ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) is also an integrated signal incorporating contributions from the low latitudes (vegetation and hydrological cycle) and global ice volume<sup>23</sup>. High resolution  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records have revealed smoothed millennial-scale variations marked by a systematic increase over GS events and a decrease over GIS events (Figure 1). After comparison with the  $\delta^{18}\text{O}$  of calcite from tropical speleothems over abrupt events during the glacial period, millennial-scale  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations were suggested to reflect latitudinal shifts in the position of the Inter Tropical Convergence Zone through changes in the vegetation distribution and in the low latitude hydrological cycle<sup>23</sup>. A specific pattern is observed in our  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements for the glacial inception:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decreases slightly by 0.06‰ along GS 26 in parallel to the  $\text{CH}_4$  trend and increases by 0.07‰ during GIS 25 (Figure 2). The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  from Hulu cave (China) exhibits a clear event (East Asian Monsoon, (EAM) event 25) during the glacial inception that is similar, albeit smaller, than the subsequent EAM events<sup>13</sup>. Because of



dating uncertainties, we cannot distinguish whether the EAM 25 event should be related to the Greenland temperature change, to the CH<sub>4</sub> smoothed increase or to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variation, as depicted for the classical DO events. Altogether, the comparison of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , CH<sub>4</sub>,  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  on the same ice core suggests that the coupling between low and high latitudes over DO 25 is different than for subsequent events.

Deuterium excess (d-excess= $\delta\text{D}-8\times\delta^{18}\text{O}$ , ref. 24) in polar ice is used as a tracer for climatic conditions prevailing in the oceanic moisture source regions<sup>12</sup>. The NorthGRIP d-excess record has the potential to provide additional information on the link between low and high latitudes regions over DO 25. Our new data span the glacial inception with a 50 yr resolution (Figure 2). A significant negative 1‰ excursion is identified, concurrent to GIS 25s. An anti-phase behaviour is also observed for the sequence of GS 25 and GIS 24 with a clear decrease of d-excess by 4‰ at the onset of GIS 24. This is consistent with the GRIP d-excess behaviour between 20 and 100 ka, interpreted to reflect a significant warming of the Greenland moisture source region, induced by southward shifts at the beginning of GS<sup>12</sup>. Surprisingly, the NorthGRIP d-excess profile shows no significant variations over the glacial inception. The lack of a d-excess shift at the onset of GIS 25 rules out the possibility that this event is associated with a strong modification of the North Atlantic hydrological cycle. The glacial inception is characterized by a temperature decrease in the North Atlantic in response to the decreasing 65°N insolation, and an increase of  $\delta^{18}\text{O}$  of the mean ocean. Because d-excess reflects the combined influences of moisture and site temperatures as well as the isotopic composition of the mean ocean, its stability during the glacial inception and GIS 25 points to compensating effects. Slow changes in the location of the moisture source likely occurred during this period, but in contrast with subsequent DO events, no abrupt shift in parallel with GIS 25 onset is found. Thus, the coupled behaviour between abrupt shifts in both Greenland temperature and moisture source location started at GIS 25s, simultaneously with the coupling between Greenland abrupt warming and methane increases.

In the southern high latitudes, the identification of an Antarctic counterpart to GS 26 and GIS 25 is ambiguous since the EPICA Dome C  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile displays only a small “inflection” interrupting the regular decrease while the EPICA Dronning Maud Land  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile exhibits several centennial-scale variations during the glacial inception<sup>16,9</sup> (Figure 1). The Greenland and Antarctic ice core synchronisation is further limited since the small and abrupt methane variations identified on our high resolution Greenland record cannot be captured in Antarctic ice cores because of the slower bubble enclosure process<sup>25</sup>. Then, the remaining low-frequency methane change over GS 26-GIS 25 would also not provide a precise common dating constraint.

GIS 25 occurs at the end of an interglacial state and is characterized by a decoupling between Greenland temperature and both methane,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and d-excess. From GIS 25s, the millennial-scale variability is characterized by larger abrupt events and broader spatial signatures (i.e. GIS 25s and GS 25). Atmospheric  $\text{CO}_2$  concentration and mean sea level only exhibit significant decreases after the onset of GIS 25. Paleoceanographic data suggest that the global oceanic circulation remains typical of the interglacial state over the whole GIS 25 and evolves toward a glacial state only during GS 25 (ref. 26).

The onset of GIS 25 therefore appears as a regional feature characteristic of the Greenland/North-Atlantic in a context of late interglacial climate. This first Greenlandic warming event is likely not associated with significant iceberg discharge<sup>27</sup> or strong reorganisation of the AMOC, suggesting that such mechanisms are not in play. High latitude climate should be very sensitive to the strong decrease in local summer insolation between 127 ka and 115 ka ( $\sim 110 \text{ W.m}^{-2}$  within 12 kyrs). GIS 25 onset occurs during the insolation minimum, after a long cooling trend. We have observed a similar pattern of a relatively small but abrupt Greenlandic temperature increase interrupting a multi-millennial cooling trend during the long and warm interstadial phases during MIS 5 (ref. 21; Figure 1). Indeed, GIS 23 and GIS 21 are also characterized by a multi-millennial cooling trend, occurring in parallel with significant decrease in northern hemisphere summer insolation and small “rebound” events at the end of their slow cooling trends. GIS25a and these rebound events therefore appear to be the consequences of orbitally forced cooling during extended “interglacial-like” periods. We propose that decreased summer insolation (and progressively reduced AMOC intensity) enhances high northern latitude sea ice extent, resulting in saltier surface waters. At a certain point, a small resumption of the AMOC can be triggered, with a warming of the northern hemisphere high latitudes, enhancing accumulation and ice sheet growth. Finally, the specificity of DO 25 suggests the implication of processes originating in the high latitudes of the Northern Hemisphere in the initiation of the millennial-scale climatic variability. Also, this abrupt warming marking the end of the last interglacial may have hold clues to the last glacial inception and will be a challenging study case for climate modellers.

#### Methods:

The new measurements presented in this study are summarized in Table 1.  $\delta^{15}\text{N}$  measurements were carried out at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement (LSCE). 10g of ice are cut from ice core and the technique used for extracting the air trapped in ice core is based

on melting and refreezing ice samples under vacuum<sup>8</sup>. The ice core air is then measured with a Dual Inlet mass spectrometer with an associated pooled standard deviation of 0.006‰.

Methane concentrations measurements were conducted at Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement. The air from polar ice-core samples of 50 g is extracted with a melt-refreezing method under vacuum, and the extracted gas is then analysed for CH<sub>4</sub> by gas chromatography attached to a mean analytical uncertainty (1  $\sigma$ ) of 8 ppbv<sup>22</sup>.

$\delta D$  measurements have been performed at LSCE through an automatic injection device and a technique based on uranium reduction of water to H<sub>2</sub> gas. The analytical accuracy is on average  $\pm 0.5\text{‰}$  at 1 $\sigma$  (See ref. 28 for the description of the method).

The high resolution  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile has been obtained at the Niels Bohr Institute for Astronomy (University of Copenhagen). Measurements were performed using a CO<sub>2</sub> equilibration technique<sup>29</sup> by means of an automatic preparation device online with the mass spectrometer. The analytical precision is 0.07‰. The deuterium excess calculation is therefore associated with a quadratic uncertainty of 0.75‰.

### **Acknowledgements:**

We warmly thank Nerilie Abram and Eric Wolff for their careful read and useful comments on the manuscript. We are very grateful to A. Bouygues, O. Cattani, S. Falourd and B. Minster for their help on the measurements performed at LSCE. This work is a contribution to the North Greenland Ice Core Project (NGRIP) directed and organized by the Department of Geophysics at the Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen. It is supported by funding agencies in Denmark (SNF), Belgium (FNRS-CFB), France (IPEV and INSU/CNRS), Germany (AWI), Iceland (RannIs), Japan (MEXT), Sweden (SPRS), Switzerland (SNF) and the USA (NSF, Office of Polar Programs). This work was supported by ANR PICC and ANR NEEM and by funding to the Past4Future project from the European Commission's 7<sup>th</sup> Framework Programme, grant number 243908. This work is LSCE contribution number XXX and is Past4Future contribution number YYY.

### **Author contributions:**

A. L., J. C. and V. M.-D conceived the study. E. C., A. L. and D. B. performed the measurements. S. J. J. provided the high resolution  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  data. E. C. analysed the data, prepared the figures and wrote the paper with the main contributions of A. L. and V. M.-D. All authors supplied ideas that shaped the final version.

Additional information:

The authors declare no competing financial interests.

References:

- <sup>1</sup> Dansgaard, W. et al., Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* **364**, 218 (1993).
- <sup>2</sup> Voelker, A. H. L., Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database. *Quaternary Science Reviews* **21** (10), 1185 (2002).
- <sup>3</sup> EPICA-community-members, One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* **444** (7116), 195 (2006).
- <sup>4</sup> Broecker, W. S., Paleocean circulation during the last deglaciation: A bipolar seesaw? *Paleoceanography* **13**, 119 (1998).
- <sup>5</sup> Stocker, T. F. and Johnsen, S. J., A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* **18**, 1087 (2003).
- <sup>6</sup> NorthGRIP-community-members, High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature* **431**, 147 (2004).
- <sup>7</sup> Huber, C. et al., Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH<sub>4</sub>. *Earth and Planetary Science Letters* **243** (3-4), 504 (2006).
- <sup>8</sup> Landais, A. et al., The glacial inception as recorded in the NorthGRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes. *Climate Dynamics* **26** (2-3), 273 (2006).
- <sup>9</sup> Capron, E. et al., Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and CH<sub>4</sub> measurements over MIS 5 (80–123 kyr). *Quaternary Science Reviews* **29**, 222 (2010).
- <sup>10</sup> Bintanja, R., van de Wal, R. S. W., and Oerlemans, J., Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years. *Nature* **437** (7055), 125 (2005).
- <sup>11</sup> Thompson, W. G. and Goldstein, S. I., Open-system coral ages reveal persistent sub-orbital sea level cycles. *Science* **308**, 401 (2005).
- <sup>12</sup> Masson-Delmotte, V. et al., Deuterium excess reveals millennial and orbital scale fluctuations of Greenland moisture origin. *Science* **309**, 118 (2005).

- 13 Wang, Yongjin et al., Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon  
over the past 224,000 years. *Nature* **451** (7182), 1090 (2008).
- 14 Chapman, M. R. and Shackleton, N. J., Global ice-volume fluctuations, North Atlantic  
ice-rafted events, and deep-ocean circulation changes between 130 and 70 ka. *Geology* **27**,  
795 (1999).
- 15 Sanchez-Goñi, M. F. et al., Synchronicity between marine and terrestrial responses to  
millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean  
region. *Climate Dynamics* **19**, 95 (2002).
- 16 Stenni, B. et al., The deuterium excess records of EPICA Dome C and Dronning Maud  
Land ice cores (East Antarctica). *Quaternary Science Reviews* **29**, 146 (2010).
- 17 Mudelsee, M., Ramp function regression: a tool for quantifying climate transitions  
*Computers & Geosciences* **26**, 293 (2000).
- 18 Johnsen, S. J. et al., Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: The isotope effect in  
firn diffusion. In Hondoh, T. (ed), *Physics of Ice Core Records*, 121 (2000).
- 19 Severinghaus, J. P. et al., Timing of abrupt climate change at the end of the Younger  
Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature* **391** (6663), 141  
(1998).
- 20 Goujon, C., Barnola, J. -M., and Ritz, C., Modeling the densification of polar firn  
including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic  
fractionation for Antarctica and Greenland sites. *Journal of Geophysical Research*  
**108(D24)**, 4792 (2003).
- 21 Capron, E. et al., Millennial and sub-millennial scale climatic variations recorded in polar  
ice cores over the last glacial period. *Climate of the Past* **6**, 345 (2010).
- 22 Chappellaz, J. et al., Synchronous Changes in Atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland Climate  
between 40 kyr and 8 kyr BP. *Nature* **366** (6454), 443 (1993).
- 23 Landais, A. et al., What drives orbital- and millennial-scale variations of the  $\delta^{18}\text{O}$  of  
atmospheric oxygen ? *Quaternary Science Reviews* **29**, 235 (2010).
- 24 Dansgaard, W., Stable isotopes in precipitation. *Tellus* **16**, 436 (1964).
- 25 Spahni, R. et al., The attenuation of fast atmospheric CH<sub>4</sub> variations recorded in polar ice  
cores. *Geophysical Research Letters* **30** (11), 1571 (2003).
- 26 Guihou, A. et al., Late slowdown of the Atlantic Meridional Overturning Circulation  
during the Last Glacial Inception: New constraints from sedimentary ( $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ). *Earth  
and Planetary and Sciences Letters* **289**, 520 (2010).



- <sup>27</sup> Chapman, M. R. and Shackleton, N. J., Millennial-scale fluctuations in North Atlantic heat flux during the last 150,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* **159**, 57 (1998).
- <sup>28</sup> Vaughn, B. et al., An automated system for the uranium reduction method of hydrogen isotope analysis of water. *Chemical Geology* **152**, 309 (1998).
- <sup>29</sup> Epstein, Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *GSA Bulletin* **64**, 1315 (1953).
- <sup>30</sup> Lüthi, D. et al., High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**, 379 (2008).

Figure Legend:

**Figure 1. Climatic background and millennial-scale climatic variability between 75 ka and 125 ka.**

- a. Orbital context: 65°N insolation (black line), eccentricity (grey) and obliquity (dashed black line).
- b. CO<sub>2</sub> composite curve (black curve with black diamonds<sup>30</sup>)
- c. Sea level variations (dashed black curve<sup>10</sup>).
- d. NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (ref. 6). Greenland InterStadials are indicated as GIS. Their beginning is marked by an abrupt warming referred to as Dansgaard/Oeschger event (DO event). Greenland Stadial 26 (GS 26) is also noted. Yellow boxes indicate rebound-type structures<sup>21</sup> identified as GIS 22, GIS 25 and the rapid event at the end of GIS 21.
- e. NorthGRIP CH<sub>4</sub> record (previous measurements<sup>9</sup>, grey triangle; this study, red triangle).
- f. NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (ref. 23).
- g.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  measured on speleothems from the Sanbao Cave<sup>13</sup> (China). East Asian Monsoon events are indicated as EAM.
- h. EPICA Dronning Maud Land (EDML)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (ref. 16). Antarctic isotopic Maximum events are indicated (AIM).
- i. EPICA Dome C (EDC)  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (ref. 16). AIM events are also identified in this profile. The glacial inception is characterised by a regular decrease interrupted at 111 ka by a small inflexion in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile. This small event has been previously identified as AIM 25 by<sup>16</sup>. In opposite, the EDML  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile exhibits several events during the glacial inception. Since a precise synchronisation cannot be performed over this time period<sup>9</sup>, the identification of the Antarctic counterpart is equivocal.

Except for the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  from Chinese speleothems and orbital parameters, records are synchronised on the EDC3 timescale based on stratigraphic markers  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and CH<sub>4</sub> used to construct a common timescale between EDML and NorthGRIP records<sup>9</sup>. Dashed black lines indicate the GIS abrupt onsets. The black horizontal arrow indicates the temporal uncertainty on the NorthGRIP-EDML timescale synchronisation at the onset of GIS 25. Sub-millennial scale variability observed both in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub> profiles at the onset of GIS 23 and in the course of GIS 24 is indicated (dotted grey curve).

**Figure 2. High resolution climatic records over GIS 25 recorded in the NorthGRIP ice core displayed on a depth scale.**

Our timescale for the NorthGRIP record tuned on the EDC3 timescale<sup>9</sup> lacks of glaciological constraints which can lead to inconsistency when calculating the duration of short events like GIS 25s. We thus present the high resolution profiles on a depth scale. Temporal information and calculation for the duration of short events are deduced using the glaciological thinning function obtained at the bottom of the NorthGRIP ice core by ref. 6.

Note that, climatic events are recorded deeper in the gas phase than in the ice phase since air is trapped in ice and isolated from the atmosphere only at the bottom of the firn. Black dotted lines indicate the onset of GIS 25, 25s and 24 determined with the RAMPFIT software in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record and the correspondence in the gas phase based on the  $\delta^{15}\text{N}$  profile.

- a. d-excess (raw data, pink; smoothed curve on 5 data points, purple).
- b.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (grey). Red diamonds represent  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  amplitude determined with RAMPFIT software<sup>16</sup>. Greenland Stadial (GS) and Greenland InterStadial (GIS) are indicated. Durations of GIS 25 and GIS 25s are given based on temporal values of the mid-slopes of the ramps estimated by the RAMPFIT software at the onset of GIS 25, GIS 25s and the mid-slope of the ramp determined for the abrupt transition toward GS 25 (blue dot).
- c.  $\delta^{15}\text{N}$  measurements (dark green triangle: data from ref. 8, light green triangle: this study). Modelled  $\delta^{15}\text{N}$  (grey line) is superimposed and deduced from a heat diffusion model<sup>20</sup> following the methodology described in ref. 8 and references therein.
- d.  $\text{CH}_4$ , published data<sup>24</sup> (black), new data (red). Data are indicated with their associated error bars. Uncertainty bars for each single measurement are indicated in grey.

The amplitude of  $\text{CH}_4$  increase parallel to the rapid  $\delta^{15}\text{N}$  increase is indicated for the onset of GIS 24, 25s and 25 with the associated duration of the increase. The  $\text{CH}_4$  increase duration is calculated as the time interval between the onset of the  $\text{CH}_4$  increase corresponding to the onset of the  $\delta^{15}\text{N}$  rapid increase (black dotted line) and the end of the  $\text{CH}_4$  rapid increase, taken as the relative  $\text{CH}_4$  maximum (grey dotted line). Blue dotted lines indicate two significant rapid  $\text{CH}_4$  increases occurring during GS 26 and GIS 25, the associated  $\text{CH}_4$  increase amplitude and the duration are given.

Blue curve is a smoothing over 5 data points after a re-sampling every meter. Despite the smoothing, the onsets of GIS 24 and GIS 25s are associated with a significant rapid increase in  $\text{CH}_4$ . In contrast, the  $\text{CH}_4$  profile shows a slow increase beginning during GS 26.

- e.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  profile (orange).

Table:

**Table 1. New and published measurements over DO 25**

	Number of new data points	Method	uncertainty	Temporal resolution *	Reference
$\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$	3081	<sup>29</sup>	0.07 ‰	99.3-123 kyr :6 yrs	This study
$\delta\text{D}$	267	<sup>29</sup> <sup>28</sup>	$\delta^{18}\text{O}$ : 0.07 ‰ $\delta\text{D}$ : 0.5 ‰ <b>d-excess: 0.7 ‰</b>	99.3-123 kyr: 70 yr	$\delta^{18}\text{O}$ : <sup>6</sup> $\delta\text{D}$ : This study
$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$			0.03 ‰	99.3-123 kyr : 130 yr	<sup>23</sup>
$\delta^{15}\text{N}$	56**	<sup>8</sup>	0.006 ‰	111-123 ka: 100 yr 114-117 ka: 110 yr	<sup>8</sup> ; This study
$\text{CH}_4$	65	<sup>22</sup>	8 ppbv	111-123 ka: 100 yr 114-118 ka: 70 yr	<sup>9</sup> ; This study

\*Temporal resolution is deduced from the age/depth relationship deduced from the NorthGRIP glaciological timescale<sup>6</sup>. Temporal resolution is given after combining new data with published measurements.

\*\*28 duplicate depth levels.

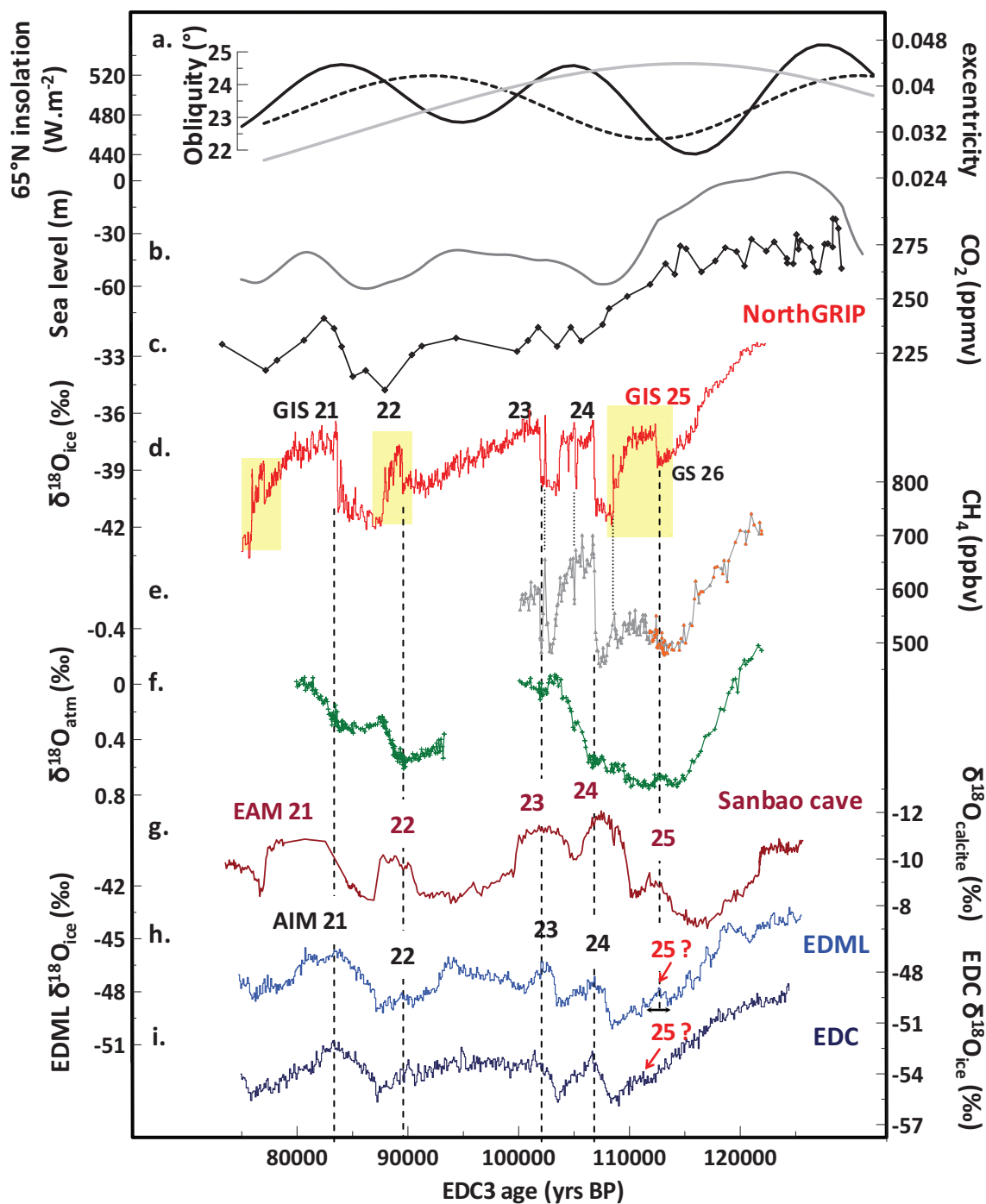


Figure 1



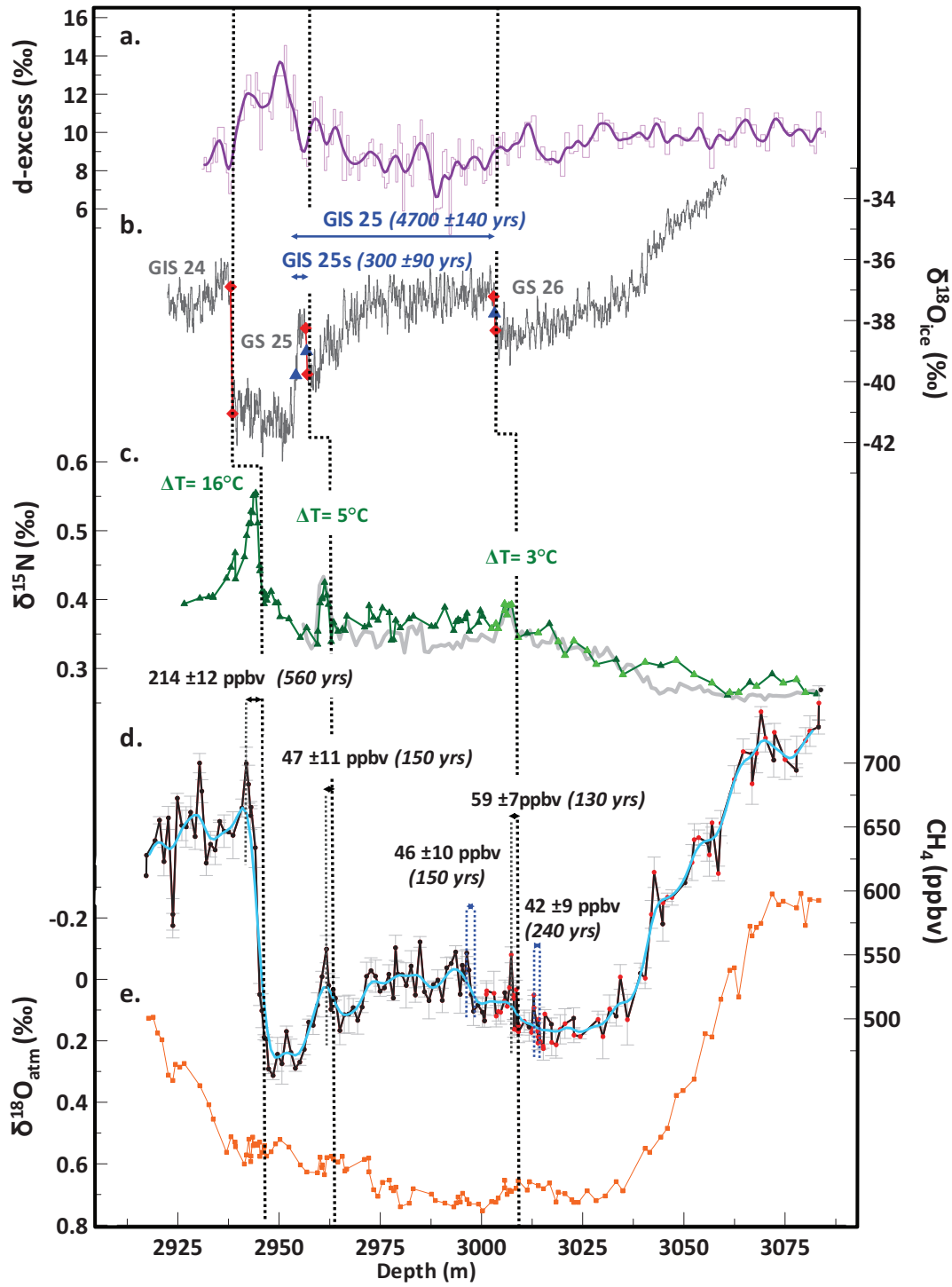


Figure 2

### ***Variabilité rapide et mécanisme de bascule bipolaire au MIS 5 : conclusions principales et perspectives***

Dans ce chapitre, nous avons abordé le troisième volet de cette thèse portant sur les variations climatiques à l'échelle millénaire pendant l'entrée en glaciation et au début de la dernière période glaciaire. Nous reprenons ici les deux résultats principaux qui témoignent de leur lien étroit avec la variabilité lente du système climatique.

- La variabilité rapide au MIS 5 est caractérisée par des événements à l'échelle sub-millénaire en amont des interstades, i.e. événements «précurseurs», et à la fin des interstades, i.e. événement de « rebonds ». La séquence climatique de l'entrée en glaciation suivie du GIS 25 présente une structure analogue à celle identifiée lors des longs interstades associés à ces rebonds. Nous relierons ces structures aux variations de l'insolation aux hautes latitudes.
- Le modèle de Stocker et Johnsen (2003) permet de décrire la variabilité climatique rapide du début de la période glaciaire (à partir du MIS 5d) à l'échelle millénaire comme à l'échelle sub-millénaire. Par contre, le mécanisme de bascule bipolaire ne représente pas le lien nord-sud pendant le MIS 2 et la fin du MIS 4, des périodes de temps caractérisées par des maxima relatifs du volume de glace.

Ces résultats montrent l'importance de l'état de base (configuration orbitale, volume des glaces) dans le déclenchement de la variabilité rapide de la dernière période glaciaire mais aussi dans la succession de ces événements et le transfert du signal climatique d'un hémisphère à l'autre.

Notre travail montre une fois de plus l'intérêt d'effectuer des études multiparamétriques sur l'archive glaciaire (e.g. Steffensen et al., 2008 ; Thomas et al., 2007). Elles sont essentielles pour identifier les mécanismes et couplages en jeu dans la succession des événements climatiques abrupts et doivent donc être effectuées sur d'autres événements de DO. En particulier, des enregistrements à plus haute résolution en isotopes de l'air, en méthane ou encore en isotopes de l'eau ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  et d-excess) permettront de mieux décrire la variabilité sub-millénaire identifiée pendant l'interstade 24 et de caractériser le contexte climatique dans lequel elle se produit et l'extension géographique des deux refroidissements qui le ponctuent.

Nos données permettent de montrer un découplage à l'échelle centennale entre la température et les variations de méthane au début de l'interstade du DO 25 (Figure 2). Des variations de l'ordre de 50-60 ppbv sont également identifiées dans les phases chaudes d'événements de DO sans variation significative du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (e.g. GIS 8, GIS 19, Huber et al., 2006b ; Wolff et al., 2009a). L'origine de ces variations est peu discutée en raison du manque d'enregistrements fournissant une résolution si fine. Ces variations représentent-elles des variations des sources (aux tropiques ? dans les zones boréales ?) des puits (e.g. variation de la capacité oxydante de l'atmosphère) ? des mesures des isotopes du méthane sont désormais accessibles à cette résolution et pourront pour contraindre les sources d'émission à l'origine de ces variations centennales (Bock et al., 2010).

Une étude sur l'entrée en glaciation basée sur un modèle couplé climat-calottes suggère que les événements rapides aient pu aider à la construction des calottes de glace pendant le MIS 5 en permettant une augmentation de l'accumulation nette sur les calottes (Philippon-Berthier et al., 2010). Le DO 25 a pu aider à la croissance des calottes de glace, un accroissement de l'AMOC

favorisant l'export d'humidité depuis les basses latitudes vers les hautes latitudes nord et augmentant ainsi les précipitations aux pôles. Il a ainsi pu accélérer l'entrée du système climatique dans un monde glaciaire caractérisé par un couplage fort entre les hautes et les basses latitudes ainsi qu'entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud. L'obtention de simulations transitoires à partir de modèles couplés atmosphère-océans-calottes permettrait de tester les mécanismes proposés et d'évaluer de manière la plus réaliste possible les rétroactions en jeu lors **(i)** de l'initiation de la variabilité climatique rapide, **(ii)** de l'enchaînement de la variabilité sub-millénaire au MIS 5 dans un contexte caractérisé par de petites calottes ou encore **(iii)** de la transmission du signal climatique entre les deux hémisphères pour différents états de base du système climatique.



Conclusions et perspectives



*The end of the NEEM 2009 drilling season: night is arriving on camp and ice boxes are ready to be sent in the 14 countries involved in the project.*





Ce travail de thèse est basé sur l'analyse élémentaire et isotopique de l'air et la mesure de la concentration en méthane piégés dans les glaces polaires. Il a été réalisé dans le cadre d'une collaboration étroite entretenue entre le LSCE, le LGGE et le SIO et a bénéficié d'échantillons de glace uniques issus de forages antarctiques récents (forages EPICA, Berkner Island, TALDICE) et groenlandais (NorthGRIP).

Les résultats obtenus nous ont permis de progresser sur trois aspects intimement liés dans le domaine de la paléoclimatologie basée sur les archives glaciaires :

- (i) l'amélioration des connaissances sur la dynamique des névés antarctiques en période glaciaire,
- (ii) l'apport de contraintes absolues et relatives sur la chronologie des forages profonds,
- (iii) la caractérisation des variations climatiques abruptes au Groenland lors de la dernière période glaciaire en lien avec le mécanisme de bascule bipolaire observé avec l'Antarctique et de l'initiation de cette variabilité rapide lors de l'entrée en glaciation.

Nous reprenons nos résultats en regard des questions posées dans la partie introductive et proposons en parallèle quelques perspectives pour de futurs travaux.

### **Quelle est la structure des névés antarctiques en période glaciaire, leur dynamique d'évolution lors d'une déglaciation et l'impact des modifications des paramètres de surface ? (Chapitre III)**

Une zone convective profonde (20-50 m) était présente dans le névé sur le site de Dome C en période glaciaire. Ce résultat réduit ainsi de manière importante le désaccord observé entre les signaux isotopiques de l'azote mesurés et ceux modélisés. Cependant, l'étude de Landais et al. (2006a) et celle que nous proposons basée sur les forages côtiers de EDML et TALDICE montrent toutes deux que le couplage fort entre les profils de  $\delta^{15}\text{N}$  et les profils isotopiques au cours d'une déglaciation, observé clairement pour les sites centraux, disparaît lorsque le taux d'accumulation est supérieur à une valeur seuil estimée à  $5 \pm 1.5 \text{ cm. eq. glace an}^{-1}$ . A l'issue de ce travail, les incertitudes sur les variations passées du taux d'accumulation sur le site côtier de Berkner Island ne nous permettent pas de fournir d'explication des variations de  $\delta^{15}\text{N}$  observées en période glaciaire et pendant la déglaciation.

Perspectives : Il reste à approfondir les processus qui gouvernent l'évolution dynamique de la zone diffusive au sein des névés antarctiques lors de ces transitions climatiques majeures. L'observation d'une zone convective de l'ordre de 10 m sur le site YM85 présentant une accumulation de  $15.5 \text{ cm. eq. glace an}^{-1}$  montre qu'un faible taux d'accumulation n'est pas le seul facteur qui gouverne le développement de cette zone. Des zones convectives épaisses ont-elles pu se développer aux sites antarctiques côtiers ? Il est nécessaire dans le futur de multiplier les efforts qui conduiront à une meilleure modélisation du comportement des névés en Antarctique et également de la compréhension de la physique des processus (contraintes sur la perméabilité, évolution de la densité, ...). Tandis que nous approfondirons l'étude proposée ici pour le site de Berkner Island, nous pourrions également acquérir de nouveaux profils de  $\delta^{15}\text{N}$  sur d'autres forages côtiers antarctiques (forage de James Ross Island et le futur forage dans le secteur de Filchner-Ronne) dans le cadre de notre futur travail de recherche au British Antarctic Survey (Royaume-Uni).

### **Est-il possible d'améliorer la datation absolue du forage offrant le plus vieil enregistrement paléoclimatique glaciaire (le forage EDC) à partir notamment du rapport $O_2/N_2$ ? (Chapitre IV)**

Nous avons exploité le premier enregistrement de  $\delta O_2/N_2$  couvrant la période de temps 300-800 ka et mesuré par G. Dreyfus et K. Pol sur la glace de EDC. Cet enregistrement montre une fois de plus le lien entre les variations de ce paramètre et les variations de l'insolation locale détecté auparavant sur les forages de Dome F et de Vostok. En revanche, une chronologie construite par calage orbital ne permettrait pas d'avoir une incertitude inférieure à 2 kyrs sur la datation absolue. Toutefois, ce marqueur associé au  $\delta^{18}O_{atm}$  nous permet de tester la datation EDC3. Une incertitude inférieure à 6 kyrs sur la datation officielle est prescrite pour cette période de temps et nous montrons qu'elle est effectivement réaliste.

Perspectives : Les enregistrements de teneur en air obtenus à Dome C pourront être couplés au  $\delta O_2/N_2$  et  $\delta^{18}O_{atm}$  pour pouvoir améliorer la datation de cet enregistrement. Le futur enregistrement de  $\delta O_2/N_2$  à Dome F sur cette même période de temps permettra d'avancer sur le lien entre ce paramètre et l'insolation locale. Dans la perspective d'un futur forage glaciaire enregistrant potentiellement 1.5 million d'années d'histoire climatique (e.g. axe de recherche IPICS : « The oldest ice challenge »), il sera nécessaire de coupler différentes méthodes pour optimiser la datation pour une période si lointaine. Dans ce cadre là, les données de  $\delta O_2/N_2$  seront des contraintes utiles ainsi que les marqueurs d'âge absolus qui commencent à être déterminés grâce au développement de méthodes radiochronologiques adaptées à l'archive glaciaire (Aciego et al., 2010).

Nous avons mis en évidence avec les mesures de  $\delta O_2/N_2$  et les analyses isotopiques effectuées sur les forages EPICA, la nécessité de généraliser le rapatriement et le stockage des échantillons de glace à  $-50^\circ C$  afin de pouvoir s'affranchir des corrections associées aux effets post-forages et qui sont nécessaires avant de proposer une interprétation climatique des données isotopiques et élémentaires. Cet aspect logistique devra être pris en compte dans les futurs programmes de forages profonds.

### **Comment progresser dans la synchronisation nord-sud des enregistrements climatiques issus des carottes de glace ? (Chapitre IV)**

La détection de variations à l'échelle millénaire dans le profil de  $\delta^{18}O_{atm}$  de EDML montre que cet outil est complémentaire au signal de méthane pour la synchronisation des forages de glace. Nous avons proposé la première datation commune entre un enregistrement groenlandais (NorthGRIP) et un enregistrement antarctique (EDML) sur le MIS 5. Le profil à haute résolution en méthane couvrant l'événement de DO 25 met en évidence qu'une synchronisation précise sur cet événement avec une carotte antarctique sera très difficile.

Perspectives : Les marqueurs stratigraphiques issus du  $\delta^{18}O_{atm}$  et du méthane vont être intégrés dans le modèle inverse de Lemieux et al. (2010) pour produire une datation optimisée sur les forages EPICA, NorthGRIP et Vostok couvrant la totalité du dernier cycle climatique. Pour avancer dans la synchronisation nord-sud sur l'entrée en glaciation, des mesures à très haute résolution en méthane sur un forage antarctique bénéficiant d'une accumulation relativement forte pour cette période de temps seront nécessaires (e.g. le forage en cours de WAIS).

### **Le transfert inter-hémisphérique des signaux climatiques entre les deux hémisphères se fait-il de la même façon au cours de toute la période glaciaire et peut-il se résumer à une simple « bascule bipolaire thermique » ? (Chapitre V)**

Dans un contexte climatique caractérisé par des calottes de glace en construction, chaque événement rapide au Groenland enregistre aussi une contrepartie en Antarctique (sauf peut-être pour le DO 25 ?). Le modèle simple de bascule bipolaire thermique de Stocker et Johnsen (2003) est capable de prédire la structure des événements antarctiques au MIS 5 en réponse à une phase froide au Groenland. Nous identifions que le mécanisme de bascule bipolaire est également en place à l'échelle sub-millénaire. En revanche, pour des contextes climatiques associés à des maxima relatifs du volume de glace, l'Antarctique ne commence pas à se réchauffer dès le début de la phase froide au Groenland.

Perspectives : Nous avons travaillé avec le modèle conceptuel de Stocker et Johnsen (2003). Ce modèle présente une vision simplifiée de la relation nord-sud et sous entend également un lien direct entre les températures dans l'Océan Austral et celles qui prévalent sur le continent Antarctique. Pourtant peu de choses sont connues quant au « transfert » des informations climatiques entre l'Océan Austral et l'Antarctique. Afin d'approfondir le lien entre ces deux entités, des études à haute résolution de carottes marines proches de la côte antarctique seraient pertinentes ainsi que des reconstructions de l'étendue de glace de mer. En effet, elle influence certainement (i) les échanges océan-atmosphère (ii) la continentalité et (iii) l'effet d'albédo susceptibles de jouer sur ce lien. Une description de la structure des événements millénaires antarctiques dans les forages récents et futurs d'Antarctique de l'Ouest sera également pertinente pour connaître les mécanismes en jeu dans la propagation du signal de l'Océan Austral autour du continent antarctique (axe de recherche IPICS : « The IPICS 40 ka network »). De manière plus générale, nos résultats offrent un éventail de tests possibles pour la modélisation du climat qui pourront utiliser des modèles de plus grande complexité que celui de Stocker et Johnsen afin de contraindre les mécanismes impliqués.

### **Comment se met en place la variabilité climatique rapide de la dernière période glaciaire (structure, amplitude, durée) ? (Chapitre V)**

Une étude multi-paramétrique sur le DO 25 enregistré dans la carotte de NorthGRIP permet de contraindre à la fois la variation de température locale, les modifications atmosphériques et le cycle hydrologique au cours de l'entrée en glaciation. Contrairement aux événements rapides qui caractérisent la dernière période glaciaire, ce premier événement rapide répond à une dynamique locale du climat en lien avec les variations de l'insolation aux hautes latitudes. La transition entre un monde interglaciaire, non coordonné (découplage hautes-basses latitudes), et un monde coordonné (dynamique globale du climat) observé sur l'ensemble de la période glaciaire, se met en place pendant la phase chaude de cet événement.

Perspectives : Cet événement représente un cas d'étude intéressant pour la modélisation afin d'avancer sur les différents processus qui peuvent être en jeu dans la succession des DO de la période glaciaire et ceux qui permettent d'initier le DO 25 pendant l'entrée en glaciation. L'étude récente de modélisation de Philippon-Berthier et al. (2010) suggèrent le rôle des événements

rapides dans la construction des calottes de glace. *Le DO 25 a-t-il ainsi aidé l'initiation d'une variabilité climatique rapide qui se généralise ensuite à l'ensemble du globe ?*

### **Quel est le lien entre la variabilité climatique rapide et les variations climatiques à l'échelle orbitale ? (Chapitre V)**

La variabilité rapide au MIS 5 est caractérisée par des événements à l'échelle sub-millénaire en amont des interstades, i.e. événements «précurseurs», et à la fin des interstades, i.e. événement de «rebonds». Nous relierons ces structures aux variations de l'insolation d'été aux hautes latitudes nord. Le fait que le mécanisme de bascule bipolaire ne permette pas de décrire le lien nord-sud à l'échelle millénaire pendant le MIS 2 et la fin du MIS 4 montre également l'importance de l'état de base dans le couplage interhémisphérique. Nos différents résultats confirment ainsi l'existence d'un lien étroit entre les variations climatiques à l'échelle orbitale et celles à l'échelle millénaire.

Perspectives : Dans le futur, les informations déduites de ces résultats seront exploitées davantage en termes de mécanismes climatiques en collaboration avec les modélisateurs du climat. Les modèles pourront-ils reproduire un événement de type «rebond» en réponse à un refroidissement progressif ? Quelles sont les différences climatiques aux pôles en réponse à un flux d'eau imposé sous différents contextes climatiques ?

Le type d'étude à haute résolution proposé sur le DO 25 sera appliqué à d'autres événements climatiques rapides (début de la thèse de Myriam Guillevic au LSCE à l'automne 2010). En espérant que l'intégrité du signal climatique sera conservée dans le fond du forage de NEEM, ce nouveau forage offrira la possibilité d'élargir nos connaissances sur les variations climatiques à l'échelle orbitale et millénaire au cours du dernier interglaciaire au Groenland.







**Bibliographie**



*The NEEM camp (Greenland, 2009; source: Tim Burton)*



- Aciego, S., Bourdon, B., Schwander, J., Baur, H., and Forieri, A.: Toward a radiometric ice cock : U-series of the Dome C ice core, TALDICE-EPICA science meeting, April 12<sup>th</sup>-15<sup>th</sup>, Rome (Italy), 2010.
- Albert, M. R., Shuman, C., Courville, Z., Bauer, R., Fahnestock, M., and Scambos, T.: Extreme firn metamorphism: Impact of decades of vapor transport on near-surface firn at a low-accumulation glazed site on the East Antarctic Plateau, *Annal of Glaciology* 39, 73-78, 2004.
- Alley, R. B.: Firn densification by grain boundary sliding: a first model, *J. Phys.* 48-C1, 249-256, 1987.
- Alley, R. B., Brook, E., and Anandakrishnan, S.: A northern lead in the orbital band: north-south phasing of ice-age events, *Quaternary Science Reviews* 21, 431-441, 2002.
- Alley, R. B., Clark, P. U., Huybrechts, P., and Joughin, I.: Ice-Sheet and Sea-Level Changes *Science* 310, 456-460, 2005.
- Alley, R. B., Mayewski, P. A., Sowers, T., Stuiver, M., Taylor, K. C., and Clark, P. U.: Holocene climatic instability: a prominent, widespread event 8200 years ago, *Geology* 25, 483-486, 1997.
- Alley, R. B., Meese, D. A., Shuman, C. A., Gow, A. J., Taylor, K., Grootes, P., White, J. W. C., Ram, M., Waddington, E. D., Mayewski, P. A., and Zielinski, G. A.: Abrupt increase in Greenland snow accumulation at the end of the Younger Dryas event, *Nature* 362, 527-529, 1993.
- Alvarez-Solas, J., Charbit, S., Ritz, C., Paillard, D., Ramstein, G., and Dumas, C.: Links between ocean temperature and iceberg discharge during Heinrich events, *Nature Geoscience* 3, 122-126, 2010.
- An, Z.: The history and variability of the East Asian paleomonsoon climate, *Quaternary Science Reviews* 19, 171-187, 2000.
- Anklin, M., Barnola, J.-M., Schwander, J., Stauffer, B., and Raynaud, D.: Processes affecting the CO<sub>2</sub> concentration measured in Greenland ice, *Tellus Serie B* 47, 461-470, 1995.
- Arnaud, L.: Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux, Thèse de doctorat, Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement. Grenoble, Université Joseph Fourier, 1997.
- Arnaud, L., Barnola, J.-M., and Duval, P.: Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets, in T. Hondoh, ed., *Physics of Ice Core Records*, Sapporo, 285-305, 2000.

- Barker, S., Diz, P., Jautravers, M. J., Pike, J., Knorr, G., Hall, I. R., and Broecker, W. S.: Interhemispheric Atlantic seesaw response during the last deglaciation, *Nature* 457, 1097-1102, 2009.
- Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. S.: CO<sub>2</sub>-Climate relationship as deduced from the Vostok Ice Core - a reexamination based on new measurements and on a reevaluation of the air dating, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 43, 83-90, 1991.
- Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S., and Lorius, C.: Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO<sub>2</sub>, *Nature* 329, 408 - 414, 1987.
- Battle, M., Bender, M. L., Sowers, T., Tans, P. P., Butler, J. H., Elkins, J. W., Ellis, J. T., Conway, T., Zhang, N., Lang, P., and Clarke, A. D.: Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole, *Nature* 383, 231-235, 1996.
- Bender, M., Barnett, B. A., Dreyfus, D., Jouzel J., and Porcelli, D.: The contemporary degassing rate of <sup>40</sup>Ar from the solid Earth, *PNAS* 105, 8232-8237, 2008.
- Bender, M., Floch, G., Chappellaz, J., Suwa, M., Barnola, J.-M., Blunier, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., and Parrenin, F.: Gas age-ice age differences and the chronology of the Vostok ice core, 0-100 ka, *Journal of Geophysical Research* 111, doi:10.1029/2005JD006488, 2006.
- Bender, M., Malaizé, B., Orchardo, J., Sowers, T., and Jouzel, J.: High precision correlations of Greenland and Antarctic ice core records over the last 100 kyrs, *Mechanisms of Global Climate change at Millennial Time scales*, *Geophysical Monograph* 112, 149-164, 1999.
- Bender, M., Sowers, T., Barnola, J.-M., and Chappellaz, J.: Changes in the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air from firn at the Vostok station, *Geophysical Research Letters* 21, 189-192, 1994a.
- Bender, M., Sowers, T., Dickson, M. L., Orchardo, J., Grootes, P., Mayewski, P. A., and Meese, D. A.: Climate Correlations between Greenland and Antarctica during the Past 100,000 Years, *Nature* 372, 663-666, 1994b.
- Bender, M., Sowers, T., and Labeyrie, L.: The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core, *Global Biogeochemical Cycles* 8, 363-376, 1994c.
- Bender, M., Sowers, T., and Lipenkov, V.: On the concentration of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar in trapped gases from ice cores, *Journal of Geophysical Research* 100, 18,651-18660, 1995.



- Bender, M. L.: Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition, *Earth and Planetary Science Letters* 204, 275-289, 2002.
- Bender, M. L., Labeyrie, L. D., Raynaud, D., and Lorius, C.:  $\delta^{18}\text{O}$  record of atmospheric  $\text{O}_2$  in ice: relation to deglaciation and global primary productivity, *Nature* 318, 349-351, 1985.
- Bereiter, B., Schwander, J., Lüthi, D., and Stocker, T.: Change in  $\text{CO}_2$  concentration and  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio in ice cores due to molecular diffusion, *Geophysical Research Letters* 36, 2009.
- Bintanja, R., van de Wal, R. S. W., and Oerlemans, J.: Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years, *Nature* 437, 125-128, 2005.
- Birck, H. H., and Mathewes, R. W.: Studies in the vegetational history of Scotland V. Late-Devensian and early Flandrian pollen and macrofossil stratigraphy at Abernethy Forest, Inverness-shire, *New Phytol.* 80, 455-484, 1982.
- Biscaye, P. E., Grousset, F. E., Revel, M., Van Der Gaast, S., Zielinski, G. A., Vaars, A., and Kukla, G.: Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 Ice Core, Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research* 102(C12), 26765, 1997.
- Blunier, T., and Brook, E. J.: Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period, *Science* 291, 109-112, 2001.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H. B., Hammer, C. U., and Johnsen, S. J.: Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period, *Nature* 394, 739-743, 1998.
- Blunier, T., Schwander, J., Chappellaz, J., Parrenin, F., and Barnola, J. M.: What was the surface temperature in central Antarctica during the last glacial maximum?, *Earth and Planetary Science Letters* 218, 379-388, 2004.
- Blunier, T., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T., Dällenbach, A., Indermühle, A., Tschumi, J., Chappellaz, J., Raynaud, D., and Barnola, J. M.: Timing of the Antarctic cold reversal and the atmospheric  $\text{CO}_2$  increase with respect to the Younger Dryas event, *Geophysical Research Letters* 24, 2683-2686, 1997.
- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Louergue, L., and Schwander, J.: Synchronization of ice core records via atmospheric gases, *Climate of the Past* 3, 365-381, 2007.

- Bock, M., Schmitt, J., Möller, L., Spahni, R., Blunier, T., and Fischer, H.: Hydrogen Isotopes Preclude Marine Hydrate CH<sub>4</sub> Emissions at the Onset of Dansgaard-Oeschger Events, *Science* 328, 1686 - 1689, 2010.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie L., Jouzel J., and Bonani, G.: Correlations between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature* 365, 143-147, 1993.
- Bond, G., Heinrich, H., Huon, H., Broecker, W. S., Labeyrie, L., Andrews, J., McManus, J., Clasen, S., Tedesco, K., Jantschik, R., and Simet, C.: Evidence for massive discharges of icebergs into the glacial Northern Atlantic, *Nature* 360, 245-249, 1992.
- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., deMenocal, P., Priore, P., Cullen, H., Hajdas, I., and Bonani, G.: A pervasive millennial-scale cycle in North Atlantic Holocene and glacial climates, *Science* 278, 1257-1266, 1997.
- Bordes, C.: Automatisation de l'extraction du méthane des glaces polaires. Grenoble, Stage de DEA, LGGE, 1999.
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., Van Der Werf, G. R., Peylin, P., Brunke, E. G., Carouge, C., Langenfelds, R. L., Lathière, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L. P., Tyler, S. C., and White, J. W. C.: Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability, *Nature* 443, doi: 10.01038/nature05132, 2006.
- Boyle, E. A.: Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O}$ -T relationship: An explanation for the ice core  $\delta^{18}\text{O}$  borehole thermometry conflict?, *Geophysical Research Letters* 24, 273-276, 1997.
- Braun, H., Christl, M., Rahmstorf, S., Ganopolski, A., Mangini, A., Kubatzki, C., Roth, K., and Kromer, B.: Possible solar origin of the 1,470-year glacial climate cycle demonstrated in a coupled model, *Nature* 438, 208-211, 1995.
- Braun, H., Ditlevsen, P., and Chialvo, D. R.: Solar forced Dansgaard-Oeschger events and their phase relation with solar proxies, *Geophysical Research Letters* 35, L06703, doi: 10.1029/2008GL033414, 2008.
- Broecker, W. S.: Does the Trigger for Abrupt Climate Change Reside in the Ocean or in the Atmosphere?, *Science* 300, 1519-1522, 2003.
- Broecker, W. S.: Paleocean circulation during the last deglaciation: A bipolar seesaw?, *Paleoceanography* 13, 119-121, 1998.
- Broecker, W. S., Bond, G., Klas, M., Bonani, G., and Wolfli, W.: A salt oscillator in the glacial Atlantic? The Concept, *Paleoceanography* 5, 469-477, 1990.

- Broecker, W. S., Peteet, D. M., and Rind, D.: Does the ocean-atmosphere system have more than one stable mode of operation?, *Nature* 315, 21-25, 1985.
- Bromwich, D. H.: Snowfall in high southern latitudes, *Reviews of Geophysics* 26, 149-168, 1988.
- Brook, E., White, J. W. C., Schilla, A. S. M., Bender, M. L., Barnett, B., Severinghaus, J. P., and Taylor, K.: Timing of millennial-scale climate change at Siple Dome, West Antarctica, during the last glacial period, *Quaternary Science Reviews* 24, 1333-1343, 2005.
- Brook, E. J., Harder, S., Severinghaus, J. P., Steig, E. J., and Sucher, C. M.: On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period., *Global Biogeochemical Cycles* 14(2), 558-572, 2000.
- Brook, E. J., Sowers, T., and Orchard, J.: Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110000 years, *Science* 273, 1087-1091, 1996.
- Buiron, D., Chappellaz, J., Stenni, B., Frezzotti, M., Lemieux, B., Parrenin, F., Landais, A., Masson-Delmotte, V., Capron, E., Schilt, A., and Montagnat, M.: TALDICE-1 age scale of the Talos Dome deep ice core, East Antarctica, in prep.
- Caillon, N.: Composition isotopique de l'air piégé dans les glaces polaires : outil de paléothermométrie, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2001.
- Caillon, N., Jouzel, J., Severinghaus, J. P., Chappellaz, J., and Blunier, T.: A novel method to study the phase relationship between Antarctic and Greenland climates, *Geophysical Research Letters* 30, 1899, 2003.
- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Jouzel, J., and Parrenin, F.: Estimation of temperature change and of gas age-ice age difference, 108 kyr B. P., at Vostok, Antarctica, *Journal of Geophysical Research* 106, 31,3983-31,901, 2001a.
- Caillon, N., Severinghaus, J. P., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Kang, J., and Lipenkov, V. Y.: Timing of atmospheric CO<sub>2</sub> and Antarctic temperature changes across Termination III, *Science* 299, 1728-1731, 2001b.
- Cane, M.: A Role for the Tropical Pacific, *Science* 282, 59-61, 1998.
- Capron, E., Landais, A., Chappellaz, E., Schilt, A., Buiron, D., Dahl-Jensen, D., Johnsen, J., Jouzel, J., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Leuenberger, L., Masson-Delmotte, V., Meyer, H., Oerter, H., and Stenni, B.: Millennial and sub-millennial scale climatic variations recorded in polar ice cores over the last glacial period, *Climate of the Past* 6, 345-365, 2010a.

- Capron, E., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Schilt A., Masson-Delmotte, V., Buiron, D., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S. J., Leuenberger, M., Loulergue, L., and Oerter, H.: Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using  $d^{18}O$  of atmospheric oxygen ( $d^{18}O_{atm}$ ) and  $CH_4$  measurements over MIS 5 (80–123 kyr), *Quaternary Science Reviews* 29, 222-234, 2010b.
- Chapman, M. R., and Shackleton, N. J.: Global ice-volume fluctuations, North Atlantic ice-rafter events, and deep-ocean circulation changes between 130 and 70 ka, *Geology* 27, 795-798, 1999.
- Chapman, M. R., and Shackleton, N. J.: Millennial-scale fluctuations in North Atlantic heat flux during the last 150,000 years, *Earth and Planetary Science Letters* 159, 57–70, 1998.
- Chapman, S., and Dootson, F., W.: A note on thermal diffusion, *Phil. Mag.* 33, 248-253, 1917.
- Chappellaz, J.: Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace antarctique, Thèse de l'Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble, 1990.
- Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S., and Lorius, C.: Ice core record of atmospheric methane over the past 160,000 years, *Nature* 345, 127-131, 1990.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.-M., Schwander, J., Raynaud, D., and Stauffer, B.: Changes in the atmospheric  $CH_4$  gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *Journal of Geophysical Research* 102, 15987-15997, 1997a.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Schwander, J., and Stauffer, B.: Synchronous Changes in Atmospheric  $CH_4$  and Greenland Climate between 40 kyr and 8 kyr BP, *Nature* 366, 443-445, 1993.
- Chappellaz, J., Brook, E., Blunier, T., and Malaizé, B.:  $CH_4$  and  $d^{18}O$  of  $O_2$  records from Greenland ice : A clue for stratigraphic disturbance in the bottom part of the Greenland Ice Core Project and the Greenland Ice Sheet Project 2 ice-cores, *Journal of Geophysical Research* 102, 26547-26557, 1997b.
- Charles, C., Rind, D., Jouzel, J., Koster, R., and Fairbanks, R.: Glacial–interglacial changes in moisture sources for Greenland: influences on the ice core record of climate, *Science* 261, 508-511, 1994.
- Cheng, H., Edwards, L., Broecker, W. S., Denton, G. H., Kong, X., Wang, Y., Zhang, R., and Wang, X.: Ice Age Terminations, *Science* 326, 248-252, 2009.

- Clark, P. U., Pisias, N. G., Stocker, T. F., and Weaver, A. J.: The role of the thermohaline circulation in abrupt climate change, *Nature* 415, 863-869, 2002.
- Clow, G. D., Saltus, R. W., and Waddington, E. D.: A new high-precision borehole temperature logging system used at GISP2, Greenland, and Taylor Dome, Antarctica., *Journal of Glaciology* 42, 576-584, 1996.
- Colbeck, S. C.: Air movement in snow due to windpumping, *Journal of Glaciology* 35, 209-213, 1989.
- Conway, H., Neumann, T. A., Price, S., Waddington, E. D., Morse, P., Taylor, K., Mayewski, P. A., Dixon, D., Pettit, E., and Steig, E. J.: Candidate drill site near the Ross-Amundsen ice divide, West Antarctica [www.ig.utexas.edu/research/projects/waiscores2/.../siteselection\\_v3.pdf](http://www.ig.utexas.edu/research/projects/waiscores2/.../siteselection_v3.pdf), 2005.
- Cortijo, E., Labeyrie, L., Vidal, L., Vautravers, M., Chapman, M. R., Duplessy, J. C., Elliot, M., Arnold, M., Turon, J.-L., and Auffret, G. A.: Changes in sea surface hydrology associated with Heinrich event 4 in the North Atlantic Ocean between 40°N and 60°N, *Earth and Planetary Science Letters* 146, 29-45, 1997.
- Cortijo, E., Lehman, S. J., Keigwin, L. D., Chapman, M. R., Paillard, D., and L., L.: Changes in meridional temperature and salinity gradients in the North Atlantic Ocean (30°N-72°N) during the last interglacial period, *Paleoceanography* 14, 23-33, 1999.
- Courville, Z. R., Albert, M. R., Fahnestock, M. A., Cathles, L. M., and Shuman, C. M.: Impacts of an accumulation hiatus on the physical properties of firn at a low-accumulation polar site, *Journal of Geophysical Research* 490, F02030, doi:10.1029/2005JF000429, 2007.
- Craig, H., and Chou, C. C.: Methane, the record in polar ice cores, *Geophysical Research Letters* 9, 1221-1224, 1982.
- Craig, H., Horibe, Y., and Sowers, T.: Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps, *Science* 242, 1675-1678, 1988.
- Crowley, T. J.: North Atlantic deep water cools the southern hemisphere, *Paleoceanography* 7, 489-497, 1992.
- Crucifix, M., and Loutre, M. F.: Transient simulations over the last interglacial period (126–115 kyr BP): feedback and forcing analysis, *Climate Dynamics* 19, 417–433, 2002.
- Cruz, F. W., Burns, S. J., Karman, I., Sharp, W. D., Vuille, M., Cardoso, A. O., Ferrari, J. A., Dias, P. L., and Viana Jr., O.: Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil, *Nature* 434, 3-66, 2005.

- Cuffey, K. M., and Clow, G. D.: Temperature, accumulation and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition, *Journal of Geophysical Research* 102 (C12) 26383-26396, 1997.
- Cuffey, K. M., and Clow, G. D.: Temperature, accumulation and ice sheet elevation in central Greenland through the last deglacial transition., *Journal of Geophysical Research* 102 (C12) 26383-26396, 1995.
- Dahl-Jensen, D., Mosegaard, K., Gundestrup, N., Clow, G. D., Johnsen, S. J., Hansen, A. W., and Balling, N.: Past temperatures directly from the Greenland ice sheet, *Science* 282, 268-271, 1998.
- Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., and Raynaud, D.: Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene, *Geophysical Research Letters* 27, 1005-1008, 2000.
- Dansgaard, W.: Stable isotopes in precipitation, *Tellus* 16, 436-468, 1964.
- Dansgaard, W., Clausen, H. B., Gundestrup, N. S., Hammer, C., Johnsen, S., Kristinsdottir, P. M., and Reeh, N.: A new deep ice core, *Science* 218, 1273-1277, 1982.
- Dansgaard, W., Johnsen, S., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Hammer, C. U., and Oeschger, H.: North Atlantic climatic events revealed by deep Greenland ice cores, In: Hansen, J.E., Takahashi, T. (Eds.), *Climate Processes and Climate Sensitivity*. American Geophysical Union, Washington,, pp. 288-298, 1984.
- Dansgaard, W., Johnsen, S., Moller, J., and Langway, C.: One thousand centuries of climatic record from Camp Century on the Greenland ice sheet, *Science* 166, 377-380, 1969.
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Steffensen, J. P., Sveinbjörnsdottir, A., Jouzel, J., and Bond, G.: Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record, *Nature* 364, 218-220, 1993.
- de Noblet, N., Prentice, I. C., Joussaume, S., Texier, D., Botta, A., and Haxeltine: Possible role of atmosphere-biosphere interactions in triggering the last glaciation, *Geophysical Research Letters* 23, 3191-3194, 1996.
- Debret, M.: Caractérisation de la variabilité climatique Holocène à partir d'enregistrements marins, continentaux et glaciaires, Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier, 300pp., 2008.
- Delaygue, G., Jouzel, J., Masson, V., Koster, R. D., and Bard, E.: Validity of the isotopic thermometer in central Antarctica: limited impact of glacial precipitation seasonality and moisture origin, *Geophysical Research Letters* 27, 2677-2680, 2000.



- Delmonte, B., Basile, I., Petit, J.-R., Maggi, V., Revel-Rolland, M., Michard, A., Jagoutz, E., and Grousset, F. E.: Comparing the Epica and Vostok dust records during the last 220000 years: stratigraphical correlation and provenance in glacial periods, *Earth Science Reviews* 66, 63-87, 2004.
- Delmotte, M., Chappellaz, J., Brook, E. J., Yiou, P., Barnola, J.-M., Goujon, C., Raynaud, D., and Lipenkov, V. I.: Atmospheric methane during the last four glacialinterglacial cycles: Rapid changes and their link with Antarctic temperature, *Journal of Geophysical Research* 109, 12104, 2004.
- Delmotte, M., Raynaud, D., Morgan, V., and Jouzel, J.: Climatic and glaciological information inferred from air-content measurements of a Law Dome (East Antarctica) ice core, *Journal of Glaciology* 45, 255-263, 1999.
- Ditlevsen, P. D., Andersen, K. K., and Svensson, A.: The DO-climate events are probably noise induced: statistical investigation of the claimed 1470 years cycle, *Climate of the Past* 3, 129–134, 2007.
- Dole, M.: The relative atomic weight of oxygen in water and air, *J. Am. Chem. Soc.* 57, 273, 1935.
- Dreyfus, G., Landais, A., Capron, E., Pol, K., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Lipenkov, V. Y., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., and Leuenberger, M.: On the limits of orbital dating using EPICA Dome C  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ , in prep.
- Dreyfus, G. B.: La composition isotopique de l'air piégé dans la glace: interprétation climatique et outil chronologique, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, pp 173, 2008.
- Dreyfus, G. B., Jouzel J., Bender, M. L., Landais, A., Masson-Delmotte, V., and Leuenberger, M.: Firn processes and  $\text{d}^{15}\text{N}$ : potential for gas-phase climate proxy, *Quaternary Science Reviews* 29, 28-42, 2010.
- Dreyfus, G. B., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U., and Leuenberger, M.: Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measurements, *Climate of the Past* 3, 341-353, 2007.
- Dunbar, N., McIntosh, W., and Esser, R.: Physical setting and tephrochronology of the summit Caldera ice record at Mount Moulton, West Antarctica, *Bulletin of the Geological Society of America* 7-8, 796-812, 2008.
- Duplessy, J.: La circulation globale de l'océan et ses variations dans le passé, *Comptes Rendus Geoscience* 336, 657-666, 2004.

- Durand, G., Svensson, A., Persson, A., Gagliardini, O., Gillet-Chaulet, F., Sjolte, J., Montagnat, M., and Dahl-Jensen, D.: Evolution of the texture along the EPICA Dome C ice cores, *Physics of ice core records II* 68, 91-105, 2009.
- Eicher, U., and Siegenthaler, U.: Klimatische Informationen aus Sauerstoffisotopenverhältnissen in Sedimenten, *Physische geographie* 1, 103-110, 1982.
- Eicher, U., and Siegenthaler, U.: Palynological and oxygen isotope investigation on the late glacial sediment cores from Swiss lakes, *Boreas* 5, 109-117, 1976.
- Eicher, U., Siegenthaler, U., and Wegmüller, S.: Pollen and oxygen isotope analyses on late and post-glacial sediments of the Tourbière de Chirens (Dauphiné, France), *Quaternary Research* 15, 1981.
- Ekaykin, A. A., and Lipenkov, V. Y.: Formation of the ice core isotopic composition, *Physics of ice core records II* Edited by T. Hondoh, 299-314, 2009.
- Ekaykin, A. A., Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Petit, J.-R., and Masson-Delmotte, V.: Spatial and temporal variability in isotope composition of recent snow in the vicinity of Vostok station, Antarctica: implications for ice-core record interpretation, *Annals of Glaciology* 35, 181-186, 2002.
- Elliot, M., Labeyrie, L., and Duplessy, J.: Changes in North Atlantic deep-water formation associated with the Dansgaard-Oeschger temperature oscillations (60-10 ka), *Quaternary Science Reviews* 21, 1153-1165, 2002.
- Elsig, J., Schmitt, J., Leuenberger, D., Schneider, R., Eyer, M., Leuenberger, M., Joos, F., Fischer, H., and Stocker, T. F.: Stable isotope constraints on Holocene carbon cycle changes from an Antarctic ice core, *Nature* 461, 507-510, 2009.
- Emiliani, C.: Pleistocene temperatures, *Journal of Geology* 63, 538-578, 1955.
- EPICA-community-members: Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature* 429, 623-628, 2004.
- EPICA-community-members: One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica, *Nature* 444, 195-198, 2006.
- Epstein: Revised carbonate-water isotopic temperature scale, *GSA Bulletin* 64, 1315-1326, 1953.
- Fahnestock, M. A., Scambos, T. A., Shuman, C. A., Arthern, R. J., Winebrenner, D. P., and Kwok: Snow megadune fields on the East Antarctic Plateau: extreme atmosphere-ice interaction, *Geophysical Research Letters* 27, 3719-3722, 2000.
- Faria, S. H., Freitag, J., and Kipfstuhl, S.: Polar ice structure and the integrity of ice-core paleoclimate records, *Quaternary Science Reviews* 29, 338-351, 2010.

- Fawcett, P. J., Agustdottir, A. M., Alley, R. B., and Shuman, C. A.: The younger dryas termination and North Atlantic deepwater formation: insights from climate model simulations and greenland ice data, *Paleoceanography* 12, 23-38., 1996.
- Finkel, R. C., and Nishiizumi, K.: Berilium 10 concentration in the Greenland Ice Sheet Project 2 from 3-40 ka, *Journal of Geophysical Research* 102, 26,699-26,706, 1997.
- Fischer, H., Wahlen, M., Smith, J., Mastroianni, D., and Deck, B. L.: Ice core records of atmospheric CO<sub>2</sub> around the last three glacial terminations, *Science* 283, 1712-1714, 1999.
- Fleitmann, D., Cheng, H., Badertscher, S., Edwards, R. L., Mudelsee, M., Göktürk O. M., Fankhauser, A., Pickering, R., C. Raible, C. C., Matter, A., Kramers, J., and Tüysüz, O.: Timing and climatic impact of Greenland interstadials recorded in stalagmites from northern Turkey, *Geophysical Research Letters* 36, L19707, doi: 10.1029/2009GL040050, 2009.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T. F., and Dahl-Jensen, D.: N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Global Biogeochemical Cycles* 18, doi:10.1029/2003GB002122, 2004.
- Freeze, R. A., and Cherry, J. A.: *Groundwater*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1979.
- Frezzotti, M., Gandolfi, S., and Urbini, S.: Snow megadunes in Antarctica: Sedimentary structure and genesis, *Journal of Geophysical Research* 107(D18), doi:10.1029/2001JD000673, 2002.
- Frezzotti, M., Pourchet, M., Flora, O., Gandolfi, S., Gay, M., Urbini, S., Vincent, C., Becagli, S., Gragnani, R., Proposito, M., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., and Fily, M.: New estimations of precipitation and surface sublimation in East Antarctica from snow accumulation measurements, *Climate Dynamics* 23, 803-813, 2004.
- Frezzotti, M., Pourchet, M., Flora, O., Gandolfi, S., Gay, M., Urbini, S., Vincent, C., Becagli, S., Gragnani, R., Proposito, M., Severi, M., Traversi, R., Udisti, R., and Fily, M.: Spatial and temporal variability of snow accumulation in East Antarctica from traverse data, *Journal of Glaciology* 51(172), 113-124., 2005.
- Ganopolski, A., and Rahmstorf, S.: Abrupt Glacial Climate Changes due to Stochastic Resonance, *Physical Reviews Letters* 88, DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.038501, 2002.
- Ganopolski, A., and Rahmstorf, S.: Rapid changes of glacial climate simulated in a coupled climate model, *Nature* 409, 153-158, 2001.

- Gao, J., Oman, L., Robock, A., and Stenchikov, G. L.: Atmospheric volcanic loading derived from bipolar ice cores: Accounting for the spatial distribution of volcanic deposition *Journal of Geophysical Research* 112, D09109, doi:10.1029/2006JD007461, 2007.
- Genthon, C., Jouzel, J., Barnola, J. M., Raynaud, D., and Lorius, C.: Vostok ice core - Climatic response to CO<sub>2</sub> and orbital forcing changes over the last climatic cycle, *Nature* 329, 414-418, 1987.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdl, R., Gillmour, M., Baker, A., Jouzel, J., and Van-Exter, S.: Precise dating of Dansgaard Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data, *Nature* 421, 833-837, 2003.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., and Ritz, C.: Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites, *Journal of Geophysical Research* 108(D24), 4792, 2003.
- Govin, A., Labeyrie, L., Marti, O., Braconnot, P., Capron, E., Jansen, E., Landais, A., Michel, E., Mosquet, E., Risebrobakken, R., Swingedouw, D., and Waelbroeck, C.: Continued melting of Greenland ice sheet regulated Northern Hemisphere climate during the Last Interglacial, in revision, *EPSL*.
- Govin, A., Michel, E., Labeyrie, L., Waelbroeck, C., Dewilde, F., and Jansen, E.: Evidence for northward expansion of Antarctic Bottom Water mass in the Southern Ocean during the last glacial inception, *Paleoceanography* 24, PA1202, 2009.
- Grachev, A., and Severinghaus, J. P.: A revised  $+10\pm 4^{\circ}\text{C}$  magnitude of the abrupt change in Greenland temperature at the Younger Dryas termination using published GISP2 gas isotope data and air thermal diffusion constants, *Quaternary Science Reviews* 24, 513-519, 2005.
- Grachev, A. M., Brook, E. J., and Severinghaus, J. P.: Abrupt changes in atmospheric methane at the MIS5b-5a transition, *Geophysical Research Letters* 34, doi: 10.1029/2007GL029799, L207703, 2007.
- Grachev, A. M., and Severinghaus, J. P.: Determining the Thermal Diffusion Factor for  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  in Air to Aid Paleoreconstruction of Abrupt Climate Change, *The Journal of Physical Chemistry*, 4636-4642, 2003a.
- Grachev, A. M., and Severinghaus, J. P.: Laboratory determination of thermal diffusion constants for  $^{29}\text{N}_2/^{28}\text{N}_2$  in air at temperature from  $-60$  to  $0^{\circ}\text{C}$  for reconstruction of magnitudes of abrupt climatic changes using the ice core fossil-air paleothermometer, *Geochimica et cosmochimica acta* 67, 2003b.
- GRIP-project-members: Climate instability during the last interglacial period recorded in the GRIP ice core, *Nature* 364, 203–208, 1993.

- Grootes, P. M., and Stuiver, M.: Oxygen 18/16 variability in Greenland snow and ice with  $10^3$  to  $10^5$  year time resolution, *Journal of Geophysical Research* 102, 26,455-26,470, 1997.
- Grootes, P. M., Stuiver, M., White, J. W. C., Johnsen, S. J., and Jouzel, J.: Comparison of the oxygen isotope records from the GISP2 and GRIP Greenland ice cores, *Nature* 366, 552-554, 1993.
- Grousset, F. E., Biscaye, P. E., Revel, M., Petit, J.-R., Kennet, J. P., Joussaume, S., and Jouzel, J.: Antarctic (Dome C) ice core dust at 18 kyr BP, Isotopic constraints on origins, *Earth and Planetary Science Letters* 111(1), 175-182, 1992.
- Guihou, A., Pichat, S., Nave, S., Govin, A., Labeyrie, L., Michel, E., and Waelbroeck, C.: Late slowdown of the Atlantic Meridional Overturning Circulation during the Last Glacial Inception: New constraints from sedimentary ( $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ ), *Earth and Planetary and Sciences Letters* 289, 520-529, 2010.
- Guillou, H., Singer, B. S., Laj, C., Scaillet, S., and Jicha, B. R.: On the age of the Laschamp geomagnetic excursion, *Earth and Planetary Science Letters*, 331–343, 2004.
- Guy, R. D., Berry, J. A., Fogel, M. L., and Hoering, T. C.: Differential fractionation of oxygen isotopes by cyanide-sensitive respiration in plants, *Planta* 177, 483-491, 1989.
- Guy, R. D., Fogel, M. L., and Berry, J. A.: Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon, *Plant Physiol.* 101, 37-47, 1993.
- Hammer, C., Clausen, H. B., and Langway, C.: Electrical conductivity method (ECM) stratigraphic dating of the Byrd ice core, Antarctica, *Annals of Glaciology* 20, 1994.
- Hammer, C., Clausen, H. B., and Tauber, H.: Ice-core dating of the Pleistocene/Holocene boundary applied to a calibration of the  $^{14}\text{C}$  time scale, *Radiocarbon* 28, 284-291, 1986.
- Hammer, C. U., Andersen, K. K., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Schøtt Hvidberg, C., and Iversen, P.: The Stratigraphic Dating of the GRIP Ice Core, Department of Geophysics, Niels Bohr Institute of Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen, Denmark., 1997.
- Headly, M. A.: Krypton and xenon in air trapped in polar ice cores: Paleo-atmospheric measurements for estimating past mean ocean temperature and summer snowmelt frequency, Phd thesis, University of San Diego, pp227, 2008.
- Headly, M. A., and Severinghaus, J. P.: A method to measure  $\text{Kr}/\text{N}_2$  ratios in air bubbles trapped in ice cores and its application in reconstructing past mean ocean temperature, *Journal of Geophysical Research* 112, D19105, doi: 10.1029/2006JD008317, 2007.

- Heinrich, H.: Origin and consequences of cyclic ice-rafting in the northeast Atlantic Ocean during the past 130 000 years, *Quaternary Research* 29, 142-152, 1988.
- Henderson, G. M., and Slowey, N. C.: Evidence against northern-hemisphere forcing of the penultimate deglaciation from U-Th dating, *Nature* 402, 61-66, 2000.
- Herron, M., and Langway, C.: Firn densification: an empirical model, *Journal of Glaciology* 25, 373-385, 1980.
- Herter, O.: Validation d'un système automatique d'extraction de l'air emprisonné dans la glace, Rapport de DUT Mesures Physiques, Option Matériaux et Contrôles Physico-Chimiques, pp41, 2007.
- Heusser, L., and Oppo, D. W.: Millennial- and orbital-scale climate variability in southeastern United States and in the subtropical Atlantic during Marine Isotope Stage 5: evidence from pollen and isotopes in ODP Site 1059, *Earth and Planetary Science Letters* 214, 483-490, 2003.
- Huber, C., Beyerle, U., Leuenberger, M., Schwander, J., Kipfer, R., Spahni, R., Severinghaus, J. P., and Weiler, K.: Evidence for molecular size dependent gas fractionation in firn air derived from noble gases, oxygen and nitrogen measurements, *Earth and Planetary Science Letters* 243, 61-73, 2006a.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T. F., Johnsen, S., Landais, A., and Jouzel, J.: Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH<sub>4</sub>, *Earth and Planetary Science Letters* 243, 504-519, 2006b.
- Huybers, P. J., and Wunsch, C.: Early Pleistocene glacial cycles and the integrated summer insolation forcing, *Nature* 434, 491-494, 2005.
- Huybrechts, P., Rybak, O., Pattyn, F., Ruth, U., and Steinhage, D.: Ice thinning, upstream advection, and non climatic biases for the upper 89% of the EDML ice core from a nested model of the Antarctic ice sheet, *Climate of the Past* 3, 577-589, 2007.
- Ikeda-Fukazawa, T., Fukumizu, K., Kawamura, K., Aoki, S., Nakazawa, T., and Hondoh, T.: Effects of molecular diffusion on trapped gas composition in polar ice cores, *Earth and Planetary Science Letters* 229, 183-192, 2005.
- Ikeda, T., Fukazawa, H., Mae, S., Pepin, L., Duval, P., Champagnon, B., Lipenkov, V. I., and Hondoh, T.: Extreme fractionation of gases caused by formation of clathrate hydrates in Vostok Antarctic ice, *Geophysical Research Letters* 26, 91-94, 1999.
- Imbrie, J., Hays, J., Martinson, D., McIntyre, A., Mix, A., Morley, J., Pisias, N., Prell, W., and Shackleton, N.: The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised



- chronology of the marine  $d^{18}O$  record, in Milankovitch and Climate, Part 1, edited by A. Berger, pp. 269-305, D. Riedel Publishing Company, 1984.
- Imbrie, J., and Imbrie, J. Z.: Modeling the climate response to orbital variations, *Science* 207, 943-952, 1980.
- IPCC: "Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers." Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
- Jenk, T. M., Szidat, S., Bolius, D., Sigl, M., Gäggeler, H. W., Wacker, L., Ruff, M., Barbante, C., Boutron, C. F., and Schwikowski, M.: A novel radiocarbon dating technique applied to an ice core from the Alps indicating late Pleistocene ages, *Journal of Geophysical Research* 114, D14305, pp 8, 2009.
- Johnsen, S., Dahl-Jensen, D., Dansgaard, W., and Gundestrup, N.: Greenland palaeotemperatures derived from GRIP bore hole temperature and ice core isotope profiles, *Tellus* 47B, 624-629, 1995.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Cuffey, K. M., Hoffmann, G., Schwander, J., and Creyts, T.: Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: The isotope effect in firn diffusion, In Hondoh, T. (ed), *Physics of Ice Core Records*, 121-140, Hokkaido University Press, Sapporo., 2000.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C. U., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B., and Steffensen, J. P.: Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core, *Nature* 359, 311-313, 1992.
- Johnsen, S. J., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J. P., Henrick, B., Clausen, H. B., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjornsdottir, A., and White, J. W. C.: Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP, *Journal of Quaternary Science* 16, 299-307, 2001.
- Johnsen, S. J., Dansgaard, W., and White, J. W. C.: The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions, *Tellus* 41, 452-469, 1989.
- Jouzel, J.: Isotopes in cloud physics: multisteps and multistages processes,, in *Handbook of Environmental Isotopes Geochemistry* vol. 2: "The terrestrial environment B", edited by Elsevier, pp. 61-112, 1986.
- Jouzel, J., Hoffmann, G., Parrenin, F., and Waelbroeck, C.: Atmospheric oxygen 18 and sea level changes, *Quaternary Science Reviews* 21, 307-314, 2002.

- Jouzel, J., Lorius, C., Petit, J. R., Genthon, C., Barkov, N. I., Kotlyakov, V. M., and Petrov, V. M.: Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years), *Nature* 329, 403-408, 1987.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.-M., Fisher, H., Gallet, J.-C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, J., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B., Stocker, T. F., Tison, J.-L., Werner, M., and Wolff, E. W.: Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years, *Science* 317, 793-796, 2007.
- Jouzel, J., Vaikmae, R., Petit, J. R., Martin, M., Duclos, Y., Stievenard, M., Lorius, C., Toots, M., Melieres, M. A., Burckle, L. H., Barkov, N. I., and Kotlyakov, V. M.: The 2-Step Shape and Timing of the Last Deglaciation in Antarctica, *Climate Dynamics* 11, 151-161, 1995.
- Jouzel, J., Vimeux, F., Caillon, N., Delaygue, G., Hoffmann, G., Masson-Delmotte, V., and Parrenin, F.: Magnitude of the isotope/temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores, *Journal of Geophysical Research* 108, 1029-1046, 2003.
- Jouzel, J., Waelbroeck, C., Malaize, B., Bender, M., Petit, J. R., Stievenard, M., Barkov, N. I., Barnola, J. M., King, T., Kotlyakov, V. M., Lipenkov, V., Lorius, C., Raynaud, D., Ritz, C., and Sowers, T.: Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records, *Climate Dynamics* 12, 513-521, 1996.
- Kageyama, M., and Paillard, D.: Dansgaard-Oeschger events: an oscillation of the climate-ice sheet system ?, *Comptes Rendus Geoscience* 337, 993-1000, 2005.
- Kanfoush, S. L., Hodell, D. A., Charles, C. D., Guilderson, T. P., Mortyn, P. G., and Ninnemann, U. S.: Millennial-Scale Instability of the Antarctic Ice Sheet During the Last Glaciation, *Science* 288, 1815-1818, 2000.
- Kaufman, D. S., Schneider, D. P., McKay, N. P., Ammann, C. M., Bradley, R. S., Briffa, K. R., Miller, G. H., Otto-Bliesner, B. L., Overpeck, J. T., Vinther, B. M., and Arctic-Lakes-2k-Project-Members: Recent Warming Reverses Long-Term Arctic Cooling, *Science* 325, 1236-1239, 2009.
- Kawamura, K.: Variations of atmospheric components over the past 340 000 years from Dome Fuji ice core, Antarctica, Tohoku, 2000.
- Kawamura, K., Aoki, S., and Nakazawa, T.: Accurate chronology of the Dome Fuji ice core based on O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of trapped air, PAGES, 3<sup>rd</sup> Open Science Meeting, 8-11 July, 2009, Corvallis, USA, 2009.

- Kawamura, K., Headly, M., Severinghaus, J., and Aoki, S.: Past convective zone in firn from isotopes of N<sub>2</sub>, Ar and Kr (Dome F, Vostok), EPICA meeting, Bernin (France), October 14<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> 2007a.
- Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fuji, Y., and Wanatabe, O.: Atmospheric CO<sub>2</sub> variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica, using a wet extraction technique, *Tellus* 55B, 126-137, 2003.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J. P., Hutterli, M. A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M. E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, K., and Watanabe, O.: Northern hemisphere forcing of climatic cycles over the past 360,000 years implied by accurately dated Antarctic ice cores., *Nature* 448, 912-916, 2007b.
- Kawamura, K., Severinghaus, J. P., Albert, M. R., Courville, Z. R., Fahnestock, M. A., Scambos, T. A., Shields, E., and Shuman, C. A.: Kinetic fractionation by deep air convection in polar firn, in prep.
- Kawamura, K., Severinghaus, J. P., Ishidoya, S., Sugawara, S., Hashida, G., Motoyama, H., Fujii, Y., Aoki, S., and Nakazawa, T.: Convective mixing of air in firn at four polar sites, *Earth and Planetary Science Letters* 244, 672-682, 2006.
- Khodri, M., Leclainche, Y., Ramstein, G., Braconnot, P., Marti, O., and Cortijo, E.: Simulating the amplification of orbital forcing by ocean feedbacks in the last glaciation, *Nature* 410, 570-574, 2001.
- Kipfstuhl, S., Faria, S. H., Azuma, N., Freitag, J., Hamann, I., Kaufmann, P., Miller, H., Weiler, K., and Wilhelms, F.: Evidence of dynamic recrystallization in polar firn, *Journal of Geophysical Research* 114, B05204, doi:10.1029/2008JB005583, 2009.
- Kissel, C., Laj, C., Labeyrie, L., Dokken, T., Voelker, A., and Blamart, D.: Rapid climatic variations during marine isotopic stage 3: magnetic analysis of sediments from Nordic Seas and North Atlantic, *Earth and Planetary Science Letters* 171, 489-502, 1999.
- Knorr, G., and Lohmann, G.: Southern Ocean origin for the resumption of Atlantic Thermohaline during deglaciation, *Nature* 424, 532-536, 2003.
- Knutti, R., Flückiger, J., Stocker, T. F., and Timmermann, A.: Strong hemispheric coupling of glacial climate through freshwater discharge and ocean circulation, *Nature* 430, 851-856, 2004.
- Kobashi, T., Severinghaus, J. P., Barnola, J. M., Kawamura, K., Carter, T., and Nakaegawa, T.: Persistent multi-decadal Greenland temperature fluctuation through the last millennium, *Climate Change*, doi: 10.1007/s10584-009-9689-9, 2009.

- Kobashi, T., Severinghaus, J. P., Brook, E. J., Barnola, J. M., and Grachev, A. M.: Precise timing and characterization of abrupt climate change 8200 years ago from air trapped in polar ice, *Quaternary Science Reviews* 26 (2007) 26, 1212-1222, 2007.
- Kobashi, T., Severinghaus, J. P., and Kawamura, K.: Argon and nitrogen isotopes of trapped air in the GISP2 ice core during the Holocene epoch (0-11,500 BP): Methodology and implications for gas loss processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4675-4686, 2008.
- Köhler, P., Bintanja, R., Fischer, H., Joos, F., Knutti, R., Lohmann, G., and Masson-Delmotte, V.: What caused Earth's temperature variations during the last 800,000 years? Data-based evidence on radiative forcing and constraints on climate sensitivity *Quaternary Science Reviews* 29, 129-145, 2010a.
- Köhler, P., Knorr, G., Buiron, D., Laurantou, A., and Chappellaz, J.: The consequences of the age distribution of gases entrapped in ice cores for rapid changes in CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> synchronisation, TALDICE-EPICA science meeting, April 12th-15th, Rome (Italy), 2010b.
- Krinner, G., Genthon, C., and Jouzel, J.: GCM analysis of local influences on ice core d signals, *Geophysical Research Letters* 24, 2825-2828, 1997.
- Kroopnick, P.: The distribution of <sup>13</sup>C in the Atlantic Ocean, *Earth and Planetary and Sciences Letters* 49, 469-484, 1980.
- Labeyrie, L., Pichon, J., Labracherie, M., Ippolito, P., Duprat, J., and Duplessy, J.: Melting history of Antarctica during the past 60,000 years, *Nature* 322, 701-706, 1986.
- Labeyrie, L., Vidal, L., Cortijo, E., Paterne, M., Arnold, M., Duplessy, J.-C., Vautravers, M., Labracherie, M., Duprat, J., Turon, J.-L., Grousset, F., and van Weering, T.: Surface and deep hydrology of the northern Atlantic Ocean during the last 150 000 years, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 348, 255-264, 1995.
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J.-R., Bigler, M., Kaufmann, P. R., Hutterli, M. A., Stocker, T. F., Ruth, U., Steffensen, J. P., and Maggi, V.: Dust climate coupling over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core, *Nature* 452, 616-619, 2008.
- Landais, A.: Variabilité climatique rapide en Atlantique Nord: l'apport des isotopes de l'air piégé dans la glace du Groenland, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, pp 305, 2004.
- Landais, A., Barnola, J.-M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommen, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D., and Morgan, V.: Firn-air d<sup>15</sup>N in modern polar sites and glacial-interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica?, *Quaternary Science Reviews* 25, 49-62, 2006a.

- Landais, A., Barnola, J. M., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Chappellaz, J., Caillon, N., Huber, C., Leuenberger, M., and Johnsen, S. J.: A continuous record of temperature evolution over a sequence of Dansgaard-Oeschger events during Marine Isotopic Stage 4 (76 to 62 kyr BP), *Geophysical Research Letters* 31, L22211.1-L22211.4, 2004a.
- Landais, A., Caillon, N., Goujon, C., Grachev, A. M., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., and Leuenberger, M.: Quantification of rapid temperature change during DO event 12 and phasing with methane inferred from air isotopic measurements, *Earth and Planetary Science Letters* 225, 221-232, 2003a.
- Landais, A., Caillon, N., Severinghaus, J., Jouzel, J., and Masson-Delmotte, V.: Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température: méthodes et limites, *Notes des activités instrumentales de l'IPSL note n°39*, 2003b.
- Landais, A., Capron, E., Dreyfus, G., Laurantou, A., Lüthi, D., Bereiter, B., Prié, F., Bouygues, A., Caillon, N., Chappellaz, J., Jouzel, J., Leuenberger, M., Masson-Delmotte, V., and Raynaud, D.: High resolution record of isotopic composition of nitrogen in air trapped in the EDC ice core over termination 2 and MIS 5: study of the phase lag between CO<sub>2</sub> and temperature changes, *TALDICE-EPICA science meeting*, April 12th-15th, Rome (Italy), 2010a.
- Landais, A., Chappellaz, J., Delmotte, M., Jouzel, J., Blunier, T., Bourg, C., Caillon, N., Cherrier, S., Malaizé, B., Masson-Delmotte, V., Raynaud, D., Schwander, J., and Steffensen, J. P.: A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core, *Journal of Geophysical Research*, 108(D18): 4563, 2003c.
- Landais, A., Dreyfus, D., Capron, E., Sanchez-Goni, M. F., Desprat, S., Jouzel, J., Hoffmann, G., and Johnsen, S.: What drives orbital- and millennial-scale variations of the  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen ?, *Quaternary Science Reviews* 29, 235-246, 2010b.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Combourieu Nebout, N. C., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., and Johnsen, S.: Millennial-scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over Marine Isotopic Stage 4, *Earth and Planetary Science Letters* 258, 101-113, 2007.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Raynaud, D., Johnsen, S., Huber, C., Leuenberger, M., Schwander, J., and Minster, B.: The glacial inception as recorded in the NorthGRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes, *Climate Dynamics* 26, 273-284, 2006b.
- Landais, A., Steffensen, J. P., Caillon, N., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., and Schwander, J.: Evidence for stratigraphic distortion in Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core

- during Event 5e1 (120 kyr BP) from gas isotopes, *Journal of Geophysical Research*, doi:10.1029/2003JD004193, 2004b.
- Landwehr, J. M., and Winograd, I. J.: Dating the Vostok ice core record by importing the Devils Hole chronology, *Journal of Geophysical Research* 106 (D23), 31853-31861, 2001.
- Lang, C., Leuenberger, M., Schwander, J., and Johnsen, S.: 16°C rapid temperature variation in central Greenland 70,000 years ago, *Science* 286, 934-937, 1999.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A. C. M., and Levrard, B.: A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth, *A&A* 428, 261–285, 2004.
- Lea, D. W., Pak, D. K., Peterson, L. C., and Hughen, K. A.: Synchronicity of tropical and high latitude Atlantic temperature over the last glacial terminaison, *Science* 301, 1361-1364, 2003.
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J., and Dentener, F.: Changing concentration, lifetime and climatic forcing of atmospheric methane, *Tellus* 50B, 128-150, 1998.
- Lemieux-Dudon, B.: Conjonction de données et de modèles pour la datation des forages profonds d'Antarctique et du Groenland, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, pp 216, 2009.
- Lemieux-Dudon, B., Blayo, E., Petit, J.-R., and Waelbroeck, C.: Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores, *Quaternary Science Reviews* 29 8-20, 2010.
- Leuenberger, M. C.: Modeling the signal transfer of seawater  $d^{18}O$  to the  $d^{18}O$  of atmospheric oxygen using a diagnostic box model for the terrestrial and marine biosphere, *Journal of Geophysical Research* 102, 26841-26850, 1997.
- Leuenberger, M. C., Lang, C., and Schwander, J.:  $d^{15}N$  measurements as a calibration tool for the paleothermometer and gas-ice age differences: a case study for the 8200 BP event on GRIP ice *Journal of Geophysical Research—Atmospheres* 104, 22163–22170, 1999.
- Leuschner, D. C., and Sirocko, F.: The low latitude monsoon climate during DO cycles and Heinrich Events., *Quaternary Science reviews* 19, 243-254, 2000.
- Lewis, S. C., LeGrande, A. N., Kelley, M., and Schmidt, G. A.: Water vapour source impacts on oxygen isotope variability in tropical precipitation during Heinrich events, *Climate of the Past* 6, 325-343, 2010.
- Li, C., Battisti, D. S., Schrag, D. P., and Tziperman, E.: Abrupt climate shifts in Greenland due to displacements of the sea ice edge, *Geophysical Research Letters* 32, L19702, doi: 10.1029/2005GL023492, 2005.



- Lipenkov, V., Raynaud, D., Loutre, M.-F., Duval, P., and Lemieux-Dudon, B.: Air content and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> tuned chronologies on local insolation signatures in the Vostok ice core are similar, EGU, Vienna, 2009.
- Lisiecki, L. E., and Raymo, M. E.: A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic d<sup>18</sup>O records, *Paleoceanography* 20, PA1003, doi:10.1029/2004PA001071., 2005.
- Liu, Z., Otto-Bliesner, B. L., He, F., Brady, E. C., Tomas R., Clark, P. U., Carlson, A. E., Lynch-Stieglitz, J., Curry, W., Brook, E., Erickson, D., Jacob, R., Kutzbach, J., and Cheng, J.: Transient Simulation of Last Deglaciation with a New Mechanism for Bølling-Allerød Warming, *Science* 325, 310-314, 2009.
- Lorius, C., Jouzel, J., Raynaud, D., Hansen, J., and Le Treut, H.: The ice-core record : climate sensitivity and future greenhouse warming, *Nature*, 347, 139-145, 1990.
- Lorius, C., Jouzel, J., Ritz, C., Merlivat, L., Barkov, N. I., Korotkevitch, Y. S., and Kotlyakov, V. M.: A 150,000-year climatic record from Antarctic ice, *Nature* 316, 591-596, 1985.
- Lorius, C., and Merlivat, L.: Distribution of mean surface stable isotope values in East Antarctica. Observed changes with depth in a coastal area, in: *Isotopes and impurities in snow and ice*, edited by IAHS Publication, Vienna, IAHS, 125-137, 1977.
- Lorius, C., Merlivat, L., and Hagemann, R.: Variation in the mean deuterium content of precipitation in Antarctica, *Journal of Geophysical Research* 74, 7027-7031, 1969.
- Loulergue, L.: Contraintes chronologiques et biogéochimiques grâce au méthane dans la glace naturelle : une application aux forages du projet EPICA, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Barnola, J.-M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., and Chappellaz, J.: New constraints on the gas-ice age difference along the EPICA ice cores, 0-50 kyr, *Climate of the Past* 3, 527-540, 2007.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., and Chappellaz, J.: Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years, *Nature* 453, 383-386, 2008.
- Loutre, M. F., and Berger, A.: Marine Isotope Stage 11 as an analogue for the present interglacial, *Global and Planetary Change* 36, 209-217, 2000.
- Lüthi, D., Bereiter, B., Stauffer, B., Winkler, R., Schwander, J., Kindler, P., Leuenberger, M., Kipfstuhl, S., Capron, E., Landais, A., Fischer, H., and Stocker, T. F.: CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> variations in and just below the bubble-clathrate transformation zone of Antarctic ice cores in press, *EPSL*.

- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., and Stocker, T. F.: High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present, *Nature* 453, 379-382, 2008.
- MacAyeal, D. R.: Binge/purge oscillations of the Laurentide ice sheet as a cause of the North Atlantic's Heinrich events, *Paleoceanography* 8, 775–784, 1993.
- Magand, O., Frezzotti, M., Pourchet, M., Stenni, B., Genoni, L., and Fily, M.: Climate variability along latitudinal and longitudinal transects in East Antarctica, *Annal of Glaciology* 39, 351-358, 2004.
- Magand, O., Genthon, C., Fily, M., Krinner, G., Picard, G., Frezzotti, M., and Ekaykin, A.: An up-to-date qualitycontrolled surface mass balance data set for the 90-180 E Antarctica sector and 1950-2005 period, *Journal of Geophysical Research* 112, doi:10.1029/2006JD007691, 2007.
- Malaizé, B.: Analyse isotopique de l'oxygène de l'air piégé dans les glaces de l'Antarctique et du Groenland : Corrélation inter-hémisphérique et Effet Dole, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 1998.
- Malaizé, B., Paillard, D., Jouzel, J., and Raynaud, D.: The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles, *Journal of Geophysical Research* 104, 14,199-14,208, 1999.
- Mallat, S.: *A wavelet Tour of Signal Processing*, Academic Press, 1998.
- Manabe, S., and Stoufer, R. J.: Simulation of abrupt climate change induced by freshwater input to the North Atlantic Ocean, *Nature* 378, 165-167, 1995.
- Mangerud, J., Anderson, S. T., Berglund, B. E., and Donner, J. J.: Quaternary stratigraphy of Norden, a proposal for terminology and classification, *Boreas* 3, 109-128., 1974.
- Mani, F., Mulvaney, R., Sturges, W., Dennis, P., Chappellaz, J., Barnola, J.-M., and Buiron, D.: High resolution measurements of CH<sub>4</sub> and  $\delta^{15}\text{N}$  of N<sub>2</sub> during the MIS 3 period in the Berkner Island ice core, International Polar Year Science conference, Oslo, June, 8<sup>th</sup>-12<sup>th</sup>, 2010.
- Mariotti, A.: Atmospheric nitrogen as a reliable stable standard for <sup>15</sup>N abundance measurements, *Nature* 303, 685-687, 1983.
- Martinerie, P., Raynaud, D., Etheridge, D. M., Barnola, J.-M., Mazaudier, D.: Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice, *Earth and Planetary Science Letters*, 112, 1-13, 1992
- Martinson, D. G., Pisias, N. G., Hays, J. D., Imbrie, J., Moore, T. C., and Shackleton, N. J.: Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high resolution 0 to 300 000 year chronostratigraphy, *Quaternary Research* 27(1), 1-29, 1987.

- Masson-Delmotte, V., Buiron, D., Durand, G., Frezzotti, M., Gallée, H., Jouzel, J., Krinner, G., Landais, A., Oerter, H., Pol, K., Pollard, D., Ritz, C., Uemura, R., Schlosser, E., Sime, L. C., Stenni, B., Sodemann, H., and Vimeux, F.: A comparison of the Present and Last Interglacial periods in five Antarctic ice cores, in prep.
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R. T., Bromwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Gallée, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, M. M., Hoffmann, G., Lopez, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J. R., Royer, A., Uemura, R., Schmidt, G. A., Schlosser, E., Simões, J. C., Steig, E. J., Stenni, B., Stievenard, M., van den Broeke, M. R., van de Wal, R. S. W., van de Berg, W. J., Vimeux, F., and White, J. W. C.: A review of Antarctic surface snow isotopic composition: observations, atmospheric circulation and isotopic modelling, *Journal of Climate* 21, 3359-3387, 2008.
- Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S. J., White, J. W. C., Sveinbjornsdottir, A., and Fuhrer, K.: Deuterium excess reveals millennial and orbital scale fluctuations of Greenland moisture origin, *Science* 309, 118-121, 2005.
- Masson-Delmotte, V., Kageyama, M., Braconnot, P., Charbit, S., Krinner, G., Ritz, C., Guilyardi, E., Jouzel, J., Abe-Ouchi, A., Crucifix, M., Gladstone, R. M., Hewitt, C. D., Kitoh, A., Legrande, A., Marti, O., Merkel, U., Motoi, T., Ohgaito, R., Otto-Bliesner, B., Peltier, W. R., Ross, I., Valdes, P. J., Vettoretti, G., Weber, S. L., and Wolk, F.: Past and future polar amplification of climate change: climate model intercomparisons and ice-core constraints, *Climate Dynamics* 0930-7575, 2006.
- Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Blunier, T., Cattani, O., Chappellaz, J., Cheng, H., Dreyfus, D., Edwards, L., Falourd, S., Govin, A., Kawamura, K., Johnsen, S., Jouzel J., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Lourantou, A., Marshall, G., Minster, B., Mudelsee, M., Pol, K., Röthlisberger, R., Selmo, E., and Waelbroeck, C.: An abrupt change of Antarctic moisture origin at the end of Termination II, *PNAS* doi:10.1073/pnas.091453607, 2010a.
- Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Pol, K., Braconnot, P., Cattani, O., Falourd, S., Kageyama, M., Jouzel, J., Landais, A., Minster, B., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Krinner, G., Johnsen, S., Rothlisberger, R., Hansen, J., Mikolajewicz, U., and Otto-Bliesner, B. L.: EPICA Dome C record of glacial and interglacial intensities *Quaternary Science Reviews* 29, 1136128, 2010b.
- Matthews, E., and Fung, I. Y.: Methane emissions from natural wetlands: Global distribution, area, and environmental characteristics of sources, *Global Biogeochemical Cycles* 1, 61-68, 1987.
- Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Whitlow, S., Twickler, M. S., Morrison, M. C., Bloomfield, P., Bond, G. C., Alley, R. B., Gow, A. J., Grootes, P. M., Meese, D. A., Ram, M.,

- Taylor, K. C., and Wumkes, W.: Changes in Atmospheric Circulation and Ocean Ice Cover over the North Atlantic During the Last 41,000 Years *Science* 263, 1347-1351, 1994.
- McIntosh, W. C., and Dunbar, N. W.: High-precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of a 10 ka to 492 ka sequence of englacial tephra layers at Mt. Moulton, Antarctica, IAVCEI General Assembly, Pucon (Chile). 2004.
- McManus, J. F., Bond, G. C., Broecker, W. S., Johnsen, S. J., Labeyrie, L., and Higgins, S.: High-resolution climatic records from the North Atlantic during the last interglacial, *Nature* 371, 326-329, 1994.
- McManus, J. F., Oppo, D. W., Keigwin, L. D., Cullen, J. L., and Bond, G. C.: Thermohaline Circulation and Prolonged Interglacial Warmth in the North Atlantic, *Quaternary Reviews* 58, 17-21, 2002.
- Meese, D. A., Gow, A. J., Alley, R. B., Zielinski, G. A., Grootes, P. M., Ram, M., Taylor, K. C., Mayewski, P. A., and Bolzan, J. F.: The Greenland Ice Sheet Project 2 depth-age scale: Methods and results, *Journal of Geophysical Research* 102, 26411-26423, 1997.
- Milankovitch, M. K.: Kanon der erdberstrahlung und seine anwendung anf daseiszeiten problem, *Serb. Acad. Beorg. Spec. Publ.* v. 132, 1941.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Raynaud, D., and Barnola, J.-M.: Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations over the last glacial termination, *Science* 291, 112-114, 2001.
- Monnin, E., Steig, E. J., Siegenthaler, U., Kawamura, K., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T. F., Morsec, D. L., Barnola, J. M., Bellier, B., Raynaud, D., and Fischer, H.: Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene, through synchronization of CO<sub>2</sub> in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores, *Earth and Planetary Science Letters* 224, 45-54, 2004.
- Morgan, V., Delmotte, M., van Ommen, T., Jouzel, J., Chappellaz, J., Woon, S., Masson-Delmotte, V. M., and Raynaud, D.: Relative timing of deglacial events in Antarctica and Greenland, *Science* 297, 1862-1864, 2002.
- Morse, D. L., Waddington, E. D., and Steig, E. J.: Ice age storm trajectories inferred from radar stratigraphy at Taylor Dome, Antarctica, *Geophysical Research Letters* 25, 3383-3386, 1998.
- Mudelsee, M.: Ramp function regression: a tool for quantifying climate transitions *Computers & Geosciences* 26, 293-307, 2000.
- Mulvaney, R., Alemany, O., and Possenti, P.: The Berkner Island (Antarctica) ice core drilling project, *Annals of Glaciology* 47, 115-124, 2007.

- Mulvaney, R., Röthlisberger, R., Wolff, E. W., Sommer, S., Schwander, J., Hutterli, M., and Jouzel, J.: The transition from the last glacial period in inland and near-coastal Antarctica, 27, 2673-2676, 2000.
- Murton, J. B., Bateman, M. D., Dallimore, S. R., Teller, J. T., and Yang, Z.: Identification of Younger Dryas outburst flood path from Lake Agassiz to the Arctic Ocean Nature 464, 740-743, 2010.
- Narcisi, B., Petit, J.-R., Delmonte, B., Basile, I., and Maggi, V.: Characteristics and sources of tephra layers in the EPICA Dome C ice record (East Antarctica): Implications for past atmospheric circulation and ice core stratigraphic correlations, Earth and Planetary Science Letters 239, 253-265, 2005.
- NorthGRIP-community-members: High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period, Nature 431, 147-151, 2004.
- NSIDC-Arctic-Sea-Ice-News-Fall:  
[http://nsidc.org/news/press/2007\\_seaiceminimum/20070810\\_index.html](http://nsidc.org/news/press/2007_seaiceminimum/20070810_index.html), 2007.
- Otto-Bliesner, B. L., and Brady, E. C.: The sensitivity of the climate response to the magnitude and location of freshwater forcing: last glacial maximum experiments, Quaternary Science Reviews 29, 56-73, 2010.
- PAGES-News: Ice core science, PAGES newsletter 14 n°1, Editors: Fischer, H., Kull, C. and Kiefer, T., 2006.
- Paillard, D.: Climate and the orbital parameters of the Earth, C. R. Geoscience 342, 273-285, 2010.
- Paillard, D.: Modéliser les événements rapides au sein du système climatique, Comptes Rendus Geoscience 336, 733-740, 2004.
- Paillard, D., Labeyrie, L., and Yiou, P.: Macintosh program performs time-series analysis, EOS, transactions, American Geophysical Union 77, no. 39, 379, 1996.
- Paillard, D., and Parrenin, F.: The Antarctic ice sheet and the triggering of deglaciations, Earth and Planetary Science Letters 227, 263- 271, 2004.
- Palais, J. M., Germani, M. S., and Zielinski, G. A.: Innter-hemispheric transport of volcanic ash from a 1259 A. D. volcanic eruption to the Greenland and the Antarctic ice sheets, Geophysical Research Letters 19(8°), 801-804, 1992.
- Parrenin, F., Barnola, J. M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J. R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, A., Udisti, R.,

- Waelbroeck, C., and Wolff, E.: The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core, *Climate of the Past* 3, 485-497, 2007a.
- Parrenin, F., Dreyfus, G., Durand, G., Fujita, S., Gagliardini, O., Gillet, F., Jouzel, J., Kawamura, K., Lhomme, N., Masson-Delmotte, V., Ritz, C., Schwander, J., Shoji, H., Uemura, R., Watanabe, O., and Yoshida, N.: 1-D-ice flow modelling at EPICA Dome C and Dome Fuji, East Antarctica, *Climate of the Past* 3, 243-259, 2007b.
- Parrenin, F., Rémy, F., Ritz, C., Siegert, M., and Jouzel, J.: New modeling of the Vostok ice flow line and implication for the glaciological chronology of the Vostok ice core, Antarctica, *Journal of Geophysical Research* 109 (D20), D20102, 2004.
- Pépin, L., Raynaud, D., Barnola, J.-M., and Loutre, M.-F.: Hemispheric roles of climate forcings during glacial-interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments, *Journal of Geophysical Research* 106(D23):31885-31892., 2001.
- Peterson, L. C., Haug, G. H., Hughen, K. A., and Röhl, U.: Rapid Changes in the Hydrologic Cycle of the Tropical Atlantic During the Last Glacial, *Science* 290, 1947-1951, 2000.
- Petit, J. R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N. I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V. M., Legrand, M., Lipenkov, V., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., and Stievenard, M.: Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, *Nature* 399, 429-436, 1999.
- Petrenko, V. V., Smith, A. M., Brook, E. J., Lowe, D., Riedel, K., Brailsford, G., Hua, Q., Schaefer, H., Reeh, N., Weiss, R. F., Etheridge, D., and Severinghaus, J. P.:  $^{14}\text{CH}_4$  measurements in Greenland ice: investigating last glacial termination  $\text{CH}_4$  sources, *Science* 324, 506-508, 2009.
- Philippon-Berthier, G., Ramstein, G., Charbit, S., and Ritz, C.: Climate response to freshwater perturbations in northern and southern hemispheres at the last glacial inception, the last glacial maximum and the present-day, *Climate of the Past Discussion* 6, 1107-1110, 2010.
- Pimienta, P.: Etude de comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes; application aux glaces de calotte polaire, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier., 1987.
- Pol, K., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Bigler, M., Cattani, O., Durand, G., Falourd, S., Jouzel, J., Minster, B., Parrenin, F., Ritz, C., Steen-Larsen, H. C., and Stenni, B.: New MIS 19 EPICA Dome C high resolution deuterium data: hints for a problematic preservation of climate variability in the “oldest ice”, *Earth and Planetary and Sciences Letters*, accepted.



- Rahmstorf, S.: Bifurcations of the Atlantic thermohaline circulation in response to changes in the hydrological cycle, *Nature* 378, 145-149, 1995.
- Rahmstorf, S.: Ocean circulation and climate during the past 120,000 years, *Nature* 419, 207-214, 2002.
- Raisbeck, G., Yiou, F., Jouzel, J., Petit, J. R., Barkov, N., and Bard, E.:  $^{10}\text{Be}$  deposition at Vostok, Antarctica during the last 50 000 years and its relationship to possible cosmogenic production variations during this period, *NATO ASO Series I*, 2, 127-139, 1992.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Cattani, O., and Jouzel, J.:  $^{10}\text{Be}$  evidence for the Matuyama-Brunhes geomagnetic reversal in the EPICA Dome C ice core, *Nature* 444, 82-84, 2006.
- Raisbeck, G. M., Yiou, F., Jouzel, J., and Stocker, T. F.: Direct north-south synchronization of abrupt climate change record in ice cores using Beryllium 10, *Climate of the Past* 3, 541-547, 2007.
- Raymo, M. E., Lisiecki, L., and Nisancioglu, K.: Plio-Pleistocene ice volume, Antarctic climate, and the global  $\delta^{18}\text{O}$  record, *Science* 313, 492-495, 2006.
- Raynaud, D., Barnola, J.-M., Souchez, R., Lorrain, R., Petit, J.-R., Duval, P., and Lipenkov, V. Y.:  $\text{CO}_2$  and Climate: the case of marine isotopic stage (MIS)11, *Nature* 436, 39-40, 2005.
- Raynaud, D., and Delmas, R.: Composition des gaz contenus dans la glace polaire, in: *Isotopes and impurities in snow and ice symposium (Proceedings of the Grenoble Symposium, August-September 1975, IAHS Publ. No. 118)*, 377-381, 1977.
- Raynaud, D., Lipenkov, V., Lemieux-Dudon, B., Duval, P., Loutre, M.-F., and Lhomme, N.: The local insolation signature of air content in Antarctic ice. A new step toward an absolute dating of ice records, *Earth and Planetary Science Letters* 261, 337-349, 2007.
- Richardson, C., Aarholt, E., Hamran, S.-E., Holmlund, P., and Isaksson, E.: Spatial distribution of snow in western Dronning Maud Land, East Antarctica, mapped by a ground based snow radar, *Journal of Geophysical Research* 02(B9), 20343-20353, 1997.
- Rind, D., Demenocal, P., Russell, G. L., Sheth, S., Collins, D., Schmidt, G. A., and Teller, J.: Effects of glacial meltwater in the GISS Coupled Atmosphere-Ocean Model: Part I: North Atlantic Deep Water response, *Journal of Geophysical Research* 106, 27335-27354, 2001.

- Ritz, C.: Un modèle thermo-dynamique d'évolution pour le bassin glaciaire antarctique Vostok-glacier Byrd: sensibilité aux valeurs des paramètres mal connus, Thèse d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1992.
- Robbins, R. C., Cavanagh, L. A., Salas, L. J., and Robinson, E.: Analysis of ancient atmospheres, *Journal of Geophysical Research* 78, 5341-5344, 1973.
- Roche, D. M., Wiersma, A. P., and Renssen, H.: A systematic study of the impact of freshwater pulses with respect to different geographical locations, *Climate Dynamics* 34, 997-1013, 2010.
- Rohling, E. J., Liu, Q. S., Roberts, A. P., Stanford, J. D., Rasmussen, S. O., Langen, P. L., and Siddall, M.: Controls on the East Asian monsoon during the last glacial cycle, based on comparison between Hulu Cave and polar ice-core records, *Quaternary Science Reviews* 28, 3291–3302, 2009.
- Rohling, E. J., Marsh, R., Wells, N. C., Siddall, M., and Edwards, L.: Similar meltwater contributions to glacial sea level changes from Antarctic and northern ice sheets, *Nature* 430, 1016-1021, 2004.
- Ruddiman, W. F., and McIntyre, A.: The North Atlantic Ocean during the last deglaciation, *Paleogeography, paleoclimatology, paleoecology* 35, 145-214, 1981.
- Ruddiman, W. F., and Raymo, M. E.: A methane-based time scale for Vostok ice, *Quaternary Science Reviews* 22, 141-155, 2003.
- Ruddiman, W. F., Sancetta, C. D., and McIntyre, A.: Glacial/Interglacial response rate of subpolar North Atlantic waters to climatic change : the record in oceanic sediments, *Phil. Trans. Royal Soc. London B* 280, 119-142, 1977.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., Bigler, M., B., T., , Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F., and Wolff, E.: “EDML1”: a chronology for the EPICA deep ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, over the last 150 000 years, *Climate of the Past* 3, 475-484, 2007.
- Sabadini, R.: Ice Sheet Collapse and Sea Level Change, *Science* 295, 2376-2377, 2002.
- Salamatin, A., V. Y. Lipenkov, J.-M. Barnola, A. Hori, P. Duval, and T. T. H.: Snow-firn densification in polar ice sheets, The 2<sup>nd</sup> International Workshop on Physics of Ice Core Records (PICR-2), February 2-6, 2007, Hokkaido University, Sapporo Japan., 2007.
- Salamatin, A. N., Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Jouzel, J., Petit, J. R., and Raynaud, D.: Ice core age dating and paleothermometer calibration on the basis of isotopes and

- temperature profiles from deep boreholes at Vostok station (East Antarctica), *Journal of Geophysical Research* 103, 8963- 8977, 1998.
- Sanchez-Goñi, M. F., Cacho, I., Turon, J.-L., Guiot, J., Sierro, F. J., Peyrouquet, J.-P., and Shackleton, N. J.: Synchronicity between marine and terrestrial responses to millennial scale climatic variability during the last glacial period in the Mediterranean region, *Climate Dynamics* 19, 95-105, 2002.
- Sanchez-Goñi, M. F., Landais, A., Fletcher, W. J., Filipa Naughton, F., Desprat, S., and Duprat, J.: Contrasting impacts of Dansgaard– Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters, *Quaternary Science Reviews* 27, 1136- 1151, 2008.
- Sanchez-Goñi, M. F., Turon, J.-L., Eynault, F., and Gendreau, S.: European climatic response to millennial-scale changes in the atmosphere-ocean system during the last glacial period, *Quaternary Research* 54, 394-403, 2000.
- Sanchez Goni, M. F., Eynaud, F., Turon, J.-L., and Shackleton, N. J.: High resolution palynological record off the Iberian margin: direct land-sea correlation for the Last Interglacial complex, *Earth and Planetary and Sciences Letters* 171, 123-137, 1999.
- Sarnthein, M., Winn, K., Jung, S. J. A., Duplessy, J.-C., Labeyrie, L., Erlenkeuser, H., and Ganssen, G.: Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions, *Paleoceanography* 9, 209-267, 1994.
- Schilt, A., Baumgartner, M., Blunier, T., Schwander, T., Spahni, R., Fischer, H., and Stocker, T. F.: Glacial–interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years *Quaternary Science Reviews* 29, 182-192 2010.
- Schmittner, A., Appenzeller, C., and Stocker, T. F.: Enhanced Atlantic freshwater export during El Niño, *Geophysical Research Letters* 27, 1163-1166, 1999.
- Schmittner, A., Saenko, O. A., and Weaver, A. J.: Coupling of the hemispheres in observations and simulations of glacial climate change, *Quaternary Science Reviews* 22, 659–671, 2003.
- Schulz, K. G., and Zeebe, R. E.: Pleistocene glacial terminations triggered by synchronous changes in Southern and Northern Hemisphere insolation : The insolation canon hypothesis, *Earth Planetary Science Letters*, 249-326, 2006.
- Schulz, M.: On the 1470-year pacing of Dansgaard-Oeschger warm events, *Paleoceanography* 17, 4.1-4.10, 2002a.

- Schulz, M.: The tempo of climate change during Dansgaard-Oeschger interstadials and its potential to affect the manifestation of the 1470-year climate cycle, *Geophysical Research Letters* 29, 2002b.
- Schulz, M., Paul, A., and Timmermann, A.: Relaxation oscillators in concert: A framework for climate change at millennial timescales during the late Pleistocene, *Geophysical Research Letters* 29(24), 2193, doi: 10.1029/2002GL016144, 2002.
- Schwander, J., Barnola, J.-M., Andri , C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D., and Stauffer, B.: Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *Journal of Geophysical Research* 98, 2831-2838, 1993.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J. M., Blunier, T., Fuchs, A., and Malaizé, B.: Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *Journal of Geophysical Research* 102, 19483-19493, 1997.
- Schwander, J., and Stauffer, B.: Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles, *Nature* 311, 45-47, 1984.
- Seidov, D., Stouffer, R. J., and Haupt, B. J.: Is there a simple bipolar seesaw ?, *Global and Planetary Change* 49, 19-27, 2005.
- Sepulchre, P., Ramstein, G., Kageyama, M., Vanhaeren, M., Krinner, G., Sánchez-Goñi, M. F., and d'Errico, F.: H4 abrupt event and late Neanderthal presence in Iberia, *Earth and Planetary Science Letters* 258, 283-292, 2007.
- Severi, M., Becagli B., De Angelis M., Mulvaney R., Traversi R., Wegner A., and R., U.: Preliminary results on chemical stratigraphies over the last glacial cycle from TALDICE ice core, TALDICE-EPICA science meeting, April 12th-15th, Rome (Italy), 2010.
- Severi, M., Becagli, S., Castellano, E., Morganti, A., Traversi, R., Udisti, R., Ruth, U., Fischer, H., Huybrechts, P., Wolff, E., Parrenin, F., Kaufmann, P., Lambert, F., and Steffensen, J. P.: Synchronisation of the EDML and EDC ice cores for the last 52 kyr by volcanic signature matching, *Climate of the Past* 3, 367-374, 2007.
- Severinghaus, J. P., Albert, M. R., Courville, Z. R., Fahnstock, M. A., Kawamura, K., Montzka, S. A., M hle, J., Scambos, T. A., Shields, E., Shuman, C. A., Suwa, M., Tans, P., and Weiss, R. F.: Deep air convection in the firn at a zero-accumulation site, central Antarctica, *Earth and Planetary Science Letters*, doi:10.1016/j.epsl.2010.03.003, 2010.
- Severinghaus, J. P., and Battle, M. O.: Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations, *Earth and Planetary Science Letters* 244, 474-500, 2006.

- Severinghaus, J. P., Beaudette, R. A., Headly, M., Taylor, K., and Brook, E. J.: Oxygen-18 of O<sub>2</sub> Records the Impact of Abrupt Climate Change on the Terrestrial Biosphere, *Science* 324, 1431-1434, 2009.
- Severinghaus, J. P., and Brook, E. J.: Abrupt climate change at the end of the last glacial period inferred from trapped air in polar ice, *Science* 286, 930-934, 1999.
- Severinghaus, J. P., Grachev, A., and Battle, M.: Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2, 000GC000146, 2001.
- Severinghaus, J. P., Kawamura, K., and Headly, M. A.: Evidence of deep air convection in firn at Vostok, Antarctica in the penultimate glacial maximum from precise measurements of krypton isotopes, in: *EoS Trans. AGU Vol. 87 (52). Fall Meet. Suppl.*, pp. Abstract U33C-03, 2006.
- Severinghaus, J. P., Luz, B., and Caillon, N.: A method for precise measurement of argon 40/36 and krypton/argon ratios in trapped air in polar ice with applications to past firn thickness and abrupt climate change in Greenland and at Siple Dome, Antarctica, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(3), 325-343, 2003.
- Severinghaus, J. P., Sowers, T., Brook, E. J., Alley, R. B., and Bender, M. L.: Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature* 391, 141-146, 1998.
- Shackleton, N. J., Chapman, M., Sanchez-Goni, M. F., Paillard, D., and Lancelot, Y.: The classic marine isotope substage 5e, *Quaternary Research* 58, 14-16, 2002.
- Shackleton, N. J.: The 100,000-Year Ice-Age Cycle Identified and Found to Lag Temperature, Carbon Dioxide, and Orbital Eccentricity, *Science* 289, 1897-1902, 2000.
- Shackleton, N. J.: The last interglacial in the marine and terrestrial records, *Proceedings of the Royal Society B* 174, 135-154, 1969.
- Shackleton, N. J.: Oxygen isotopes, ice volume and sea level, *Quaternary Science Reviews* 6, 183-190, 1987.
- Shackleton, N. J., Fairbanks, R. G., Chiu, T., and Parrenin, F.: Absolute calibration of the Greenland time scale: implications for Antarctic time scales and for  $\delta^{14}C$ , *Quaternary Science Reviews* 23, 1513-1522, 2004.
- Shackleton, N. J., Hall, M. A., and Vincent, E.: Phase relationships between millennial-scale events 64 000-24 000 years ago, *Paleoceanography* 15, 565-569, 2000.
- Siddall, M., Rohling, E. J., Blunier, T., and Spahni, R.: Patterns of millennial variability over the last 500 ka, *Climate of the Past* 6, 295-303, 2010.

- Siddall, M., Rohling, E. J., Thompson, W. G., and Waelbroeck, C.: Marine Isotope Stage 3 sea level fluctuations : data synthesis and new outlook, *Reviews of Geophysics* 46, pp29, 2008.
- Siegenthaler, U., Stocker, T. F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Stable carbon cycle-climate relationship during the late pleistocene, *Science* 310, 1313-1317, 2005.
- Sigman, D. M., and Boyle, E. A.: Glacial/interglacial variations in atmospheric carbon dioxide, *Nature* 407, 859-869, 2000.
- Sijp, W. P., and England, M. H.: Southern Hemisphere westerly wind control over the ocean's thermohaline circulation, *Journal of Climate* 22, 1277-1286, 2009.
- Sime, L. C., Wolff, E. W., Oliver, K. I. C., and Tindall, J. C.: Evidence for warmer interglacials, *Nature* 462, 342-345, 2009.
- Sowers, T.: N<sub>2</sub>O record spanning the penultimate deglaciation from the Vostok ice core, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106, 31903-31914, 2001.
- Sowers, T., Bender, M., Labeyrie, L., Martinson, D., Jouzel, J., Raynaud, D., Pichon, J. J., and Korotkevich, Y. S.: A 135,000-year Vostok-SPECMAP common temporal framework, *Paleoceanography* 8, 737-766, 1993.
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. S.: d<sup>15</sup>N of N<sub>2</sub> in air trapped in polar ice: a tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on ice age-gas differences, *Journal of Geophysical Research* 97, 15,683-15,697, 1992.
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S., and Orchard, J.: The d<sup>18</sup>O of atmospheric O<sub>2</sub> from air inclusions in the Vostok ice core: timing of CO<sub>2</sub> and ice volume changes during the penultimate deglaciation, *Paleoceanography* 6, 679-696, 1991.
- Sowers, T. A., Bender, M. L., and Raynaud, D.: Elemental and isotopic composition of occluded O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polar ice, 94, 5137-5150, 1989.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T. F., Louergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Atmospheric Methane and Nitrous Oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores, *Science* 310, 1317-1321, 2005.
- Spahni, R., Schwander, J., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., and Raynaud, D.: The attenuation of fast atmospheric CH<sub>4</sub> variations recorded in polar ice cores, *Geophysical Research Letters* 30, 1571, doi:10.1029/2003GL17093, 2003.
- Steen-Larsen, H. C., Masson-Delmotte, V., Sjolte, J., Johnsen, S. J., Vinther, B. M., M Bréon, F. M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Falourd, S., Fettweis, X., Gallée, H., Jouzel, J.,



- Kageyama, M., Lerche, H., Minster, B., Picard, G., Punge, H. J., Risi, C., Salas, D., Schwander, J., Steffen, K., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., and White, J.: Understanding the climatic signal in the water stable isotope records from the NEEM cores in North-West Greenland, in revision.
- Steffensen, J. P., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Fischer, H., Goto-Azuma, K., Hansson, M., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Popp, T., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Ruth, U., Stauffer, B., Siggaard-Andersen, M.-L., Sveinbjörnsdóttir, A. E., Svensson, A., and White, J. W. C.: High-Resolution Greenland Ice Core Data Show Abrupt Climate Change Happens in Few Years, *Science* 321, 680-683, 2008.
- Steig, E. J., and Alley, R. B.: Phase relationships between Antarctic and Greenland climate records, *Annals of Glaciology* 35, 451-456, 2002.
- Steig, E. J., Brook, E., White, J. W., Sucher, C. M., Bender, M. L., Lehman, S. J., Morse, D. L., Waddington, E. D., and Clow, G. D.: Synchronous climate changes in Antarctica and the North Atlantic, *Science* 282, 92-94, 1998.
- Steig, E. J., Schneider, D. P., Rutherford, S. D., Mann, M. E., Comiso, J. C., and Shindell, D. T.: Warming of the Antarctic ice-sheet surface since the 1957 International Geophysical Year, *Nature* 457, 459-463, 2009.
- Stenni, B., Buiron, D., Frezzotti, M., Albani, S., Barbante, C., Bard, E., Barnola, J.-M., Baroni, M., Baumgartner, M., Bonazza, M., Capron, E., Castellano, E., Chappellaz, J., B. Delmonte, B., Falourd, S., Genoni, L., Lacumin, P., Jouzel, J., Kipfstuhl, S., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Maggi, V., Masson-Delmotte, V., Mazzola, C., Minster, B., Montagnat, M., Mulvaney, R., Narcisi, B., Oerter, H., Parrenin, F., Petit, J. R., Ritz, C., Scarchilli, C., Schilt, A., Schüpbach, S., Schwander, J., Selmo, E., Severi, M., Stocker, T. F., and Udisti, R.: Unified Antarctic and Greenland climate seesaw during the last deglaciation, submitted.
- Stenni, B., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Jouzel, J., Longinelli, A., Monnin, E., Röthlisberger, R., and Selmo, E.: An oceanic cold reversal during the last deglaciation, *Science* 293, 2074-2077, 2001.
- Stenni, B., Selmo, E., Masson-Delmotte, V., Oerter, H., Meyer, H., Röthlisberger, R., Jouzel, J., Cattani, O., Falourd, S., Fischer, H., Hoffmann, G., Lacumin, P., Johnsen, S. J., and Minster, B.: The deuterium excess records of EPICA Dome C and Dronning Maud Land ice cores (East Antarctica), *Quaternary Science Reviews* 29, 146-159, 2010.
- Stocker, T. F.: Past and future reorganizations in the climate system, *Quaternary Science Reviews* 19, 301-319, 2000.
- Stocker, T. F.: The seesaw effect, *Science* 282, 61-62, 1998.

- Stocker, T. F., and Johnsen, S. J.: A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw, *Paleoceanography* 18, 1087, 2003.
- Stocker, T. F., and Marchal, O.: Abrupt climate change in the computer: is it real?, *PNAS* 97, 1362-1365, 2000.
- Stocker, T. F., Wright, D. G., and Mysak, L. A.: A zonally averaged, coupled ocean-atmosphere model for paleoclimate studies, *Journal of Climate* 5, 773-797, 1992.
- Stommel, H.: Thermohaline convection with two stable regimes of flow, *Tellus* 13, 224-241, 1961.
- Stouffer, R. J., Seidov, D., and Haupt, B. J.: Climate response to external of freshwater: North Atlantic versus the Southern Ocean, *Journal of Climate* 20, 436-448, 2007.
- Suwa, M., and Bender, M. L.: Chronology of the Vostok ice core constrained by O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of occluded air, and its implication for the Vostok climate records, *Quaternary Science Reviews* 27, 1093- 1106, 2008a.
- Suwa, M., and Bender, M. L.: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of occluded air in the GISP2 ice core, *Journal of Geophysical Research* 113, D11119, doi:10.1029/2007JD009589., 2008b.
- Suwa, M., Von Fischer, J. C., Bender, M. L., Landais, A., and Brook, E. J.: Chronology reconstruction fo the disturbed bottom section of the GISP2 and the GRIP ice cores: Implications for Termination II in Greenland, *Journal of Geophysical Research* doi: 10.1029/2005JD006032, 2006.
- Svensson, A., Andersen, K. K., Bigler, M., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Davies, S. M., Johnsen, S. J., Muscheler, R., Parrenin, F., Rasmussen, S. O., Röthlisberger, R., Seierstad, I., Steffensen, J. P., and Vinther, B. M.: A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology, *Climate of the Past* 4, 47-57, 2008.
- Swingedouw, D., Fichefet, T., Goosse, H., and Loutre, M. F.: Impact of transient freshwater releases in the Southern Ocean on the AMOC and climate, *Climate Dynamics* 33, 365-381, 2009.
- Swingedouw, D., Fichefet, T., Huybrechts, P., Goosse, H., Driesschaert, E., and Loutre, M. F.: Antarctic ice-sheet melting provides negative feedbacks on future climate warming, *Geophysical Research Letters* 35, doi:10.1029/2008GL034410, 2008.
- Thomas, E. R., Wolff, E. W., Mulvaney, R., Steffensen, J. P., Johnsen, S. J., Arrowsmith, C., White, J. W. C., Vaughn, B., and Popp, T.: The 8.2 ka event from Greenland ice cores, *Quaternary Science Reviews* 26, 70–81, 2007.
- Thompson, W. G., and Goldstein, S. I.: Open-system coral ages reveal persisten sub-orbital sea level cycles, *Science* 308, 401-404, 2005.

- Torrence, C., and Compo, G. P.: A practical guide to wavelet analysis, *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 79, 61-78, 1999.
- Uchida, T., Hondoh, T., Mae, S., Lipenkov, V. Y., and Duval, P.: Air Hydrate crystals in deep ice-core samples from Vostok station, Antarctica, *Journal of Glaciology* 40, 78-86, 1994.
- Udisti, R., Becagli, S., Benassai, S., De Angelis, M., Hansson, M. E., Jouzel, J., Schwander, J., Steffensen, J. P., Traversi, R., and Wolff, E.: Sensitivity of chemical species to climatic changes in the last 45kyr as revealed by high-resolution Dome C (East Antarctica) ice core analysis, *Annals of Glaciology* 39, 457-466, 2004.
- van Kreveld, S. A., Sarnthein, M., Erlenkeuser, H., Grootes, P., Jung, S., Nadeau, M. J., Pflaumann, U., and Voelker, A. H. L.: Potential links between surging ice sheets, circulation changes and the Dansgaard-Oeschger cycles in the Irminger Sea, 60-18 kyr, *Paleoceanography* 15, 425-442, 2000.
- van Meerbeeck, C. J., Renssen, H., and Roche, D. M.: How did Marine Isotopic Stade 3 and Last Glacial Maximum climates differ ? Perspectives from equilibrium simulations, *Climate of the Past* 5, 33-51, 2009.
- van Ommen, T. D., Morgan, V., and Curran, M.: Deglacial and Holocene changes in accumulation at Law Dome, East Antarctica., *Annals of Glaciology* 39(1), 359-365, 2004.
- Vaughn, B., White, J. W. C., Delmotte, M., Trolier, M., Cattani, O., and Stievenard, M.: An automated system for the uranium reduction method of hydrogen isotope analysis of water, *Chemical Geology* 152, 309-319, 1998.
- Velinga, M., and Wood, R. A.: Global climatic impacts of a collapse of the Atlantic thermohaline circulation, *Climatic Change* 54, 251-267, 2002.
- Vidal, L., Labeyrie, L., Cortijo, E., Arnold, M., Duplessy, J.-C., Michel, E., Becqué, S., and van Weering, T. C. E.: Evidence for changes in the North Atlantic Deep Water linked to meltwater surges during the Heinrich events, *Earth and Planetary Science Letters* 146, 13-26, 1997.
- Vimeux, F., Masson, V., Jouzel, J., Stievenard, M., and Petit, J. R.: Glacial-interglacial changes in ocean surface conditions in the Southern Hemisphere, *Nature* 398, 410-413., 1999.
- Voelker, A. H. L.: Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database, *Quaternary Science Reviews* 21, 1185-1212, 2002.

- Waelbroeck, C., Duplessy, J., Michel, E., Labeyrie, L., Paillard, D., and Duprat, J.: The timing of the last deglaciation in North Atlantic climate records, *Nature* 412, 724-727, 2001.
- Waelbroeck, C., Jouzel, J., Labeyrie, L., Lorius, C., Labracherie, M., Stievenard, M., and Barkov, N.: A comparison of the Vostok ice deuterium record and series from the Southern Ocean core MD88-770 over the last two glacial-interglacial cycles, *Climate Dynamics* 12, 113-123, 1995.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J. C., McManus, J. F., Lambeck, K., Balbon, E., and Labracherie, M.: Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records, *Quaternary Science Reviews* 21, 295-305, 2002.
- Wagner, G., Laj, C., Beer, J., Kissel, C., Muscheler, R., Masarik, J., and Synal, H. A.: Reconstruction of the paleoaccumulation rate of central Greenland during the last 75 kyr using the cosmogenic radionuclides  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{10}\text{Be}$  and geomagnetic field intensity data, *Earth and Planetary Science Letters* 193, 515-521, 2001.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R. L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., and An, Z.: Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years, *Nature* 451, 1090-1093, 2008.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C.-C., and Dorale, J. A.: A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China, *Science* 94, 2345-2348, 2001.
- Wang, Z., and Mysak, L. A.: Glacial abrupt climate changes and Dansgaard-Oeschger oscillations in a coupled climate model, *Paleoceanography* 21, PA2001, doi: 10.1029/2005PA001238, 2006.
- Wang, Z., Mysak, L. A., and McManus, J. F.: Response of the thermohaline circulation to cold climates, *Paleoceanography* 17(1), doi:10.1029/2000PA000587., 2002.
- Warren, B. A.: Deep circulation of the world ocean, In: Warren B.A., Wunsch, C., (Eds.), *Evolution of Physical Oceanography, Scientific Surveys in Honor of Henry Stommel*, MIT Press, Cambridge, MA, . pp. 6-41, 1981.
- Watanabe, O., Jouzel, J., Johnsen, S. J., Parrenin, F., Shoji, H., and Yoshida, N.: Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles, *Nature* 422, 509, 2003.
- Weaver, A. J., Saenko, O. A., Clark, P. U., and Mitrovica, J. X.: Meltwater pulse 1A from Antarctica as a trigger of the Bolling-Allerod warm interval, 299, 1709-1713, 2003.

- Weirauch, D., Billups, K., and Martin, P.: Evolution of millennial-scale climate variability during the mid-Pleistocene, *Paleoceanography* 23, PA3216, doi: 10.1029/2007PA001584, 2008.
- White, J. W., Schilla, A. S. M., Bender, M. L., Barnett, B., Severinghaus, J. P., Taylor, K. C., Alley, R. B., and Steig, E. J.: Timing of millennial-scale climate change at Siple Dome, West Antarctica, during the last glacial period, *Quaternary Science Reviews* 24, 1333-1343, 2005.
- Wolff, E., Fischer, H., Fundel, F., Ruth, U., Twarloh, B., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., De Angelis, M., Boutron, C. F., Hansson, M., Jonsell, U., Hutterli, M. A., Lambert, F., Kaufmann, P., Stauffer, B., Stocker, T. F., Steffensen, J. P., Bigler, M., Siggaard-Andersen, M. L., Udisti, R., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Wagenbach, D., Barbante, C., Gabrielli, P., and Gaspari, V.: Southern Ocean sea-ice extent, productivity and iron flux over the past eight glacial cycles, *Nature* 440, 491-496, 2006.
- Wolff, E. W., Barbante, C., Becagli, S., Bigler, M., Boutron, C. F., Castellano, H., de Angelis, M., Federer, U., Fischer, H., Fundel, F., Hansson, M., Hutterli, M., Jonsell, U., Karlin, T., Kaufmann, P., Lambert, F., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., Ruth, U., Severi, M., Siggaard-Andersen, M. L., Sime, L. C., Steffensen, J. P., Stocker, T. F., Traversi, R., Twarloh, B., Udisti, R., Wagenbach, D., and Wegner, A.: Changes in environment over the last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core, *Quaternary Science Reviews* 29, 285-295, 2010.
- Wolff, E. W., Chappellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S. O., and Svensson, A.: Millennial-scale variability during the last glacial: The ice core record, *Quaternary Science Reviews*, doi:10.1016/j.quascirev.2009.10.013, 2009a.
- Wolff, E. W., Fischer, H., and Röthlisberger, R.: Glacial terminations as southern warmings without northern control, *Nature Geoscience* 2, 206-209, 2009b.
- Wunsch, C.: Abrupt climate change: An alternative view, *Quaternary Research* 65, 191-203, 2006.
- Yakir, D.: Oxygen-18 of leaf water: a crossroad for plant-associated isotopic signals., In: Griffith, H. (Ed.), *Stable Isotopes and the Integration of Biological, Ecological and Geochemical Processes*. Bios, Oxford, pp. 147-168., 1997.
- Yiou, F., Raisbeck, G. M., Baumgartner, S., Beer, J., Hammer, C., Johnsen, S., Jouzel, J., Kubik, P. W., Lestringuez, J., Stievenard, M., Suter, M., and Yiou, P.: Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research* 102, 26783-26794, 1997.

Yu, S. Y., Colman, S. M., Lowell, T. V., Milne, G. A., Fisher, T. G., Breckenridge, A., Boyd, M., and Teller, J. T.: Freshwater Outburst from Lake Superior as a Trigger for the Cold Event 9300 Years Ago, Science doi:10.1126/science.1187860, 2010.



Annexes



*The NEEM camp (Greenland, 2009; source: Tim Burton)*



**Annexe 1.** Expression of the bipolar see-saw in Antarctic climate records during the last deglaciation (Stenni et al., 2010)

B. Stenni, D. Buiron, M. Frezzotti, S. Albani, C. Barbante, E. Bard, J. M. Barnola, M. Baroni, M. Baumgartner, M. Bonazza, E. Capron, E. Castellano, J. Chappellaz, B. Delmonte, S. Falourd<sup>8</sup>, L. Genoni, P. Iacumin, J. Jouzel, S. Kipfstuhl, A. Landais, B. Lemieux-Dudon, V. Maggi, V. Masson-Delmotte, C. Mazzola, B. Minster, M. Montagnat, R. Mulvaney, B. Narcisi, H. Oerter, F. Parrenin, J. R. Petit, C. Ritz, C. Scarchilli, A. Schilt, S. Schüpbach, J. Schwander, E. Selmo<sup>10</sup>, M. Severi, T. F. Stocker, R. Udisti

*Nature Geoscience*, 4, 46-49, 2010

**Abstract:**

Ice-core records of climate from Greenland and Antarctica show asynchronous temperature variations on millennial timescales during the last glacial period. The warming during the transition from glacial to interglacial conditions was markedly different between the hemispheres, a pattern attributed to the thermal bipolar see-saw. However, a record from the Ross Sea sector of East Antarctica has been suggested to be synchronous with Northern Hemisphere climate change.

Here we present a temperature record from the Talos Dome ice core, also located in the Ross Sea sector. We compare our record with ice-core analyses from Greenland, based on methane synchronization, and find clearly asynchronous temperature changes during the deglaciation. We also find distinct differences in Antarctic records, pointing to differences in the climate evolution of the Indo-Pacific and Atlantic sectors of Antarctica. In the Atlantic sector, we find that the rate of warming slowed between 16,000 and 14,500 years ago, parallel with the deceleration of the rise in atmospheric carbon dioxide concentrations and with a slight cooling over Greenland. In addition, our chronology supports the hypothesis that the cooling of the Antarctic Cold Reversal is synchronous with the Bølling–Allerød warming in the northern hemisphere 14,700 years ago.



# Expression of the bipolar see-saw in Antarctic climate records during the last deglaciation

B. Stenni<sup>1</sup>, D. Buiron<sup>2</sup>, M. Frezzotti<sup>3\*</sup>, S. Albani<sup>4</sup>, C. Barbante<sup>5</sup>, E. Bard<sup>6</sup>, J. M. Barnola<sup>2†</sup>, M. Baroni<sup>6</sup>, M. Baumgartner<sup>7</sup>, M. Bonazza<sup>1</sup>, E. Capron<sup>8</sup>, E. Castellano<sup>9</sup>, J. Chappellaz<sup>2</sup>, B. Delmonte<sup>4</sup>, S. Falourd<sup>8</sup>, L. Genoni<sup>1</sup>, P. Iacumin<sup>10</sup>, J. Jouzel<sup>8</sup>, S. Kipfstuhl<sup>11</sup>, A. Landais<sup>8</sup>, B. Lemieux-Dudon<sup>2</sup>, V. Maggi<sup>4</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>8</sup>, C. Mazzola<sup>4</sup>, B. Minster<sup>8</sup>, M. Montagnat<sup>2</sup>, R. Mulvaney<sup>12</sup>, B. Narcisi<sup>3</sup>, H. Oerter<sup>11</sup>, F. Parrenin<sup>2</sup>, J. R. Petit<sup>2</sup>, C. Ritz<sup>2</sup>, C. Scarchilli<sup>3</sup>, A. Schilt<sup>7</sup>, S. Schüpbach<sup>7</sup>, J. Schwander<sup>7</sup>, E. Selmo<sup>10</sup>, M. Severi<sup>9</sup>, T. F. Stocker<sup>7</sup> and R. Udisti<sup>9</sup>

**Ice-core records of climate from Greenland and Antarctica show asynchronous temperature variations on millennial timescales during the last glacial period<sup>1</sup>. The warming during the transition from glacial to interglacial conditions was markedly different between the hemispheres, a pattern attributed to the thermal bipolar see-saw<sup>2</sup>. However, a record from the Ross Sea sector of East Antarctica has been suggested to be synchronous with Northern Hemisphere climate change<sup>3</sup>. Here we present a temperature record from the Talos Dome ice core, also located in the Ross Sea sector. We compare our record with ice-core analyses from Greenland, based on methane synchronization<sup>4</sup>, and find clearly asynchronous temperature changes during the deglaciation. We also find distinct differences in Antarctic records, pointing to differences in the climate evolution of the Indo-Pacific and Atlantic sectors of Antarctica. In the Atlantic sector, we find that the rate of warming slowed between 16,000 and 14,500 years ago, parallel with the deceleration of the rise in atmospheric carbon dioxide concentrations and with a slight cooling over Greenland. In addition, our chronology supports the hypothesis that the cooling of the Antarctic Cold Reversal is synchronous with the Bølling-Allerød warming in the northern hemisphere 14,700 years ago<sup>5</sup>.**

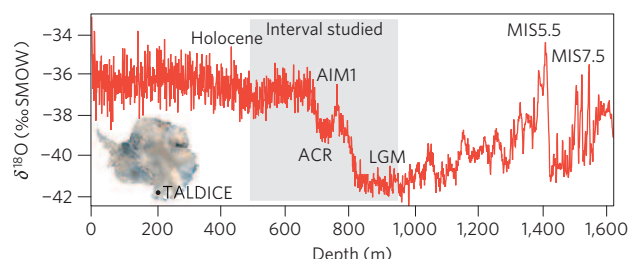
The period from about 8 to 25 kyr before present (BP) includes the climate transition from the last glacial to the Holocene. As documented from polar ice cores and other climate archives, the pattern of climate changes throughout this transition is different between Antarctica and the surrounding Southern Ocean and the Northern Hemisphere. The steady Antarctic deglacial warming reaches a first maximum (Antarctic Isotopic Maximum AIM1; ref. 1) followed by an interruption towards cooler conditions during the Antarctic Cold Reversal (ACR). Conversely, Greenland records show two rapid-warming phases at the onset of the Dansgaard-Oeschger-1 (DO1) event (Bølling-Allerød interstadial, B/A) and the

Holocene, separated by the Younger Dryas (YD) cold event<sup>5,6</sup>. This different sequence of events in the two hemispheres was related to the thermal bipolar see-saw<sup>1,2</sup>.

A prerequisite for studying the sequence and possible links between climate events in Greenland and Antarctica is the determination of their relative timing with sufficient accuracy<sup>7</sup>. For sites located on the East Antarctic Plateau (EAP), high-resolution CH<sub>4</sub> records<sup>4</sup> have been used to place the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) Dronning Maud Land (EDML), and by extension the EPICA-Dome C (EDC) and Vostok, Antarctic ice cores<sup>8</sup>, on the layer-counted Greenland Ice Core Chronology 2005 (GICC05; see Supplementary Information). Although ice cores from the EAP show a coherent picture<sup>1,9,10</sup>, coastal ice cores are expected to be influenced by regional signals related to the surrounding ocean. So far, few ice cores from peripheral sites<sup>3,11</sup> cover the last deglaciation. Critical for these coastal sequences is the relative depth of the last deglaciation with respect to bedrock, where ice thinning and deformation can perturb the stratigraphy. Furthermore, the extremely high variability of strong wind scouring can induce accumulation hiatuses.

The end of AIM1 as deduced from EAP ice cores is in phase with the first rapid temperature change in Greenland<sup>5</sup> (14.7 kyr BP). This synchronicity supports the thermal bipolar see-saw conceptual model<sup>2</sup>, but is in apparent contradiction with the timing of climate change shown by the Taylor Dome (TYD) ice core in the Ross Sea sector<sup>3</sup>. The timing of the stable isotope record from this coastal ice core seemed more similar to Greenland rather than Antarctic cores, with a first warming ending abruptly at ~14 kyr BP (ref. 3), although this dating was already questioned<sup>12</sup>. Another coastal ice core, Law Dome (LD, East Antarctica), conversely, ends the first warming at ~15 kyr BP, suggesting that the ACR does not follow the abrupt warming of DO1 (ref. 11). However, in this critical time interval, questions regarding the integrity of the timescale (TYD) and abrupt

<sup>1</sup>Department of Geosciences, University of Trieste, 34127 Trieste, Italy, <sup>2</sup>Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (CNRS-Université Joseph Fourier - Grenoble), 38402 Saint Martin d'Hères cedex, France, <sup>3</sup>ENEA, CR Casaccia, 00123, Roma, Italy, <sup>4</sup>Environmental Sciences Department, University of Milano Bicocca, 20126 Milano, Italy, <sup>5</sup>Department of Environmental Sciences, University Cà Foscari di Venice, and IDPA-CNR, 30123 Venezia, Italy, <sup>6</sup>CEREGE, UMR 6635 CNRS, IRD, University Aix-Marseille, Collège de France, Europôle de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence cedex 4, France, <sup>7</sup>Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, 3012 Bern, Switzerland, <sup>8</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (IPSL/CEA-CNRS-UVSQ UMR 8212), CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France, <sup>9</sup>Department of Chemistry, University of Firenze, 50019 Sesto Fiorentino, Italy, <sup>10</sup>Department of Earth Sciences, University of Parma, 43100 Parma, Italy, <sup>11</sup>Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, 27568 Bremerhaven, Germany, <sup>12</sup>British Antarctic Survey, NERC, Cambridge, CB3 0ET, UK. <sup>†</sup>Deceased. \*e-mail: massimo.frezzotti@enea.it.



**Figure 1 | The TALDICE stable isotope profile ( $\delta^{18}\text{O}$ ) versus depth.** The interval studied (8–25 kyr BP) is marked with grey shading. MIS 5.5, 7.5, LGM, AIM1 and ACR are indicated. The satellite image of Antarctica shows the location of the TALDICE ice core.

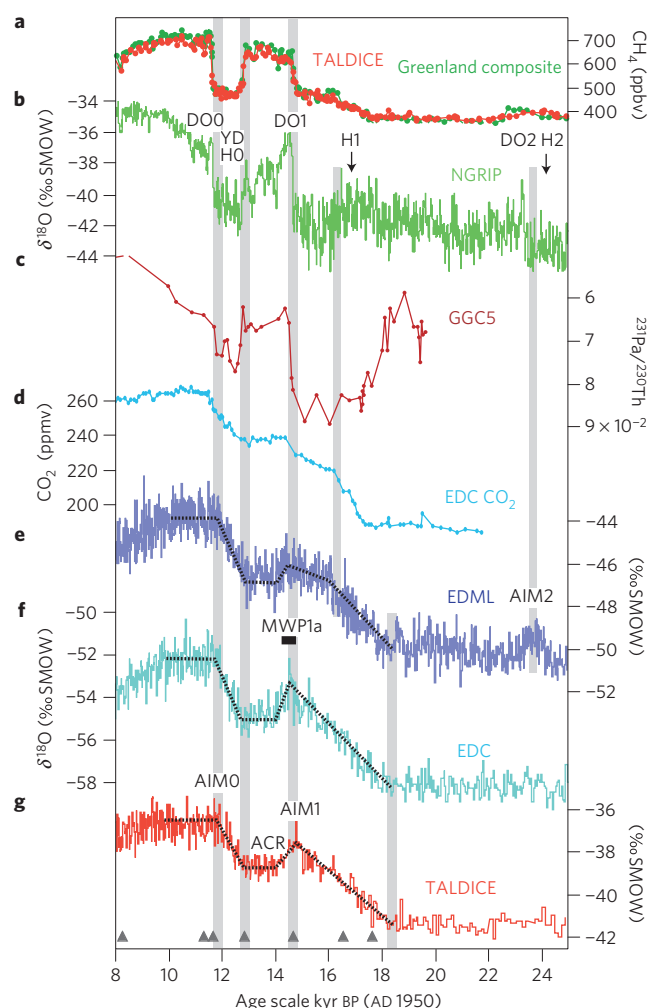
reduction in accumulation and thus limited time resolution (LD) render some earlier conclusions questionable.

Here we investigate a new 1,620-m-deep ice core drilled at Talos Dome (TLD) in the framework of the Talos Dome Ice Core (TALDICE) project ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)). TLD is a peripheral dome of East Antarctica, located in the Ross Sea sector (Fig. 1). The moisture sources for TLD are mainly located in the Pacific and Indian sectors of the Southern Ocean (see Supplementary Information). The whole TALDICE ice core provides a palaeoclimate record covering the past 250 kyr back to Marine Isotope Stage (MIS) 7.5 (Fig. 1). The TALDICE oxygen-isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ , a proxy of local temperature) record is presented here for the entire core (Fig. 1) and for the time window between 8 and 25 kyr BP (Fig. 2). TALDICE enables decadal-scale resolution during the last deglaciation owing to its relatively high accumulation rate ( $80 \text{ kg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ ). In this work, the TALDICE-1 chronology (see Supplementary Information) has been set up using a new inverse method<sup>8</sup>, generating an optimal compromise between an a priori scenario set up from a glaciological model and chronological information from different time markers.  $\text{CH}_4$  data are used to synchronize<sup>4</sup> TALDICE to the North Greenland Ice Core Project (NGRIP) ice core on the GICC05 age scale (see Supplementary Information), providing a relative synchronization error less than 100 yr for the sharp  $\text{CH}_4$  transitions. TALDICE is the first coastal site with glaciological characteristics enabling accurate dating during the entire last deglaciation, which starts at around 800 m depth ( $\sim 50\%$  of the total ice thickness; see Supplementary Information). The resulting chronological uncertainty is  $\pm 300$  yr between 8 and 15 kyr,  $\pm 500$  yr back to 17.5 kyr and up to  $\pm 1.5$  kyr during the glacial period.

The pattern of  $\delta^{18}\text{O}$  during deglaciation is similar at TALDICE and EDC (Fig. 2), despite their different geographical positions and moisture sources (see Supplementary Information). The transition starts synchronously at  $18.2 \pm 0.7$  kyr BP in TALDICE, EDML, EDC and Dome Fuji (DF) records (Figs 2 and 3), a few kiloyears before the Antarctic ice-sheet margin retreat<sup>13</sup>. Warming appears coeval with the ages reported for mid-latitude glacier retreat from both hemispheres<sup>14</sup> and the rapid sea-level rise at 19 kyr BP (ref. 13). The first part of deglaciation culminates in the AIM1 event at  $14.7 \pm 0.3$  kyr BP, followed by the ACR cooling (Fig. 2) until  $12.7 \pm 0.3$  kyr BP, and by the final warming towards the onset of Holocene. The ACR cooling appears with weaker  $\delta^{18}\text{O}$  amplitude in TALDICE than in EDC.

TALDICE confirms that the TYD chronology<sup>3</sup> is almost certainly incorrect<sup>12</sup> and enables us to refute that the deglacial history in the Ross Sea area was synchronous with the Northern Hemisphere (Figs 2 and 3).

During the Last Glacial Maximum (LGM) and the deglaciation, the comparison of  $\delta^{18}\text{O}$  records around Antarctica highlights regional features. Earlier studies revealed a smoother shape of glacial AIM events at EDML compared with EDC (ref. 15) as well as an identification of AIM2 at EDML–DF (refs 1, 9) but not

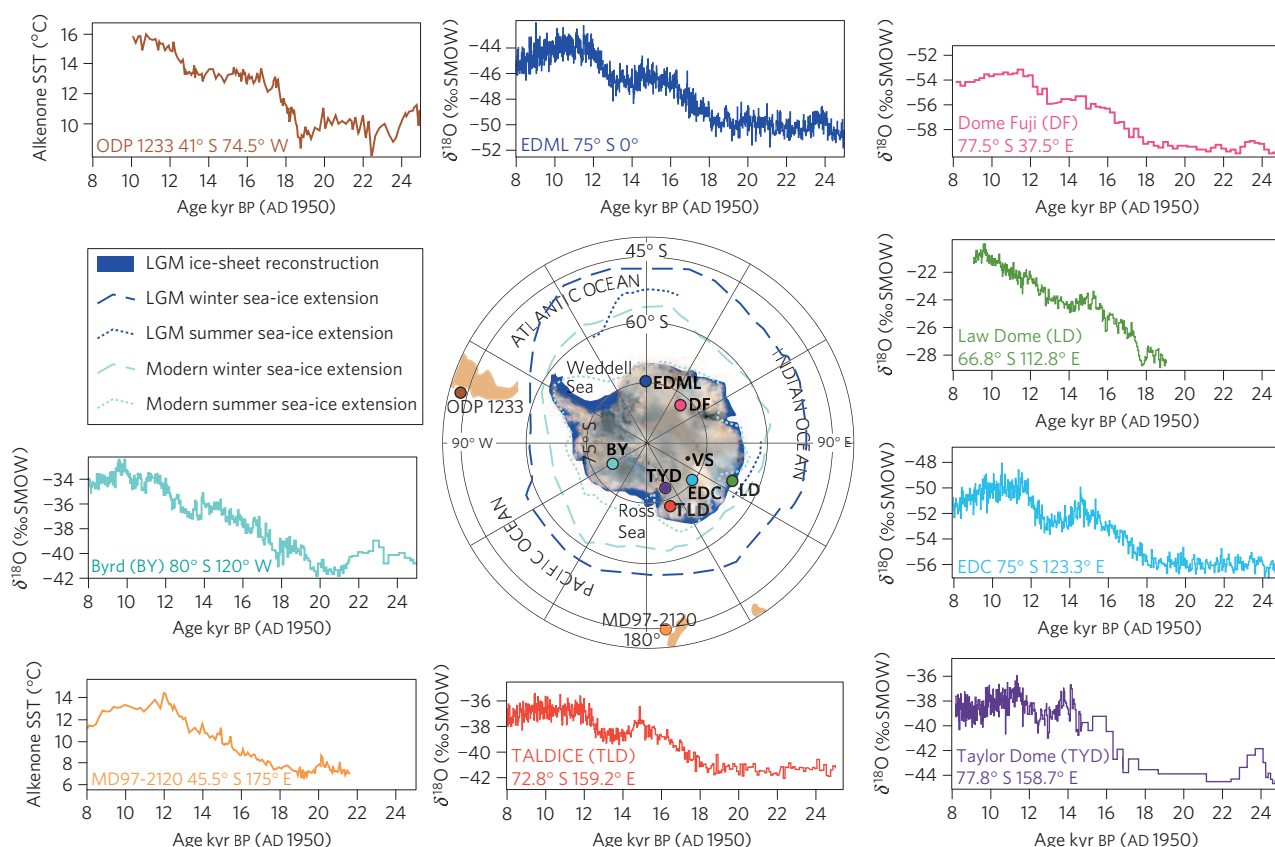


**Figure 2 | Compilation of palaeoclimatic records from ice and marine cores to depict the bipolar sequence of events during the last termination.**

**a**,  $\text{CH}_4$  records of Greenland composite<sup>4</sup> and TALDICE (this study); **b**,  $\delta^{18}\text{O}$  record from NGRIP (ref. 6); **c**,  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  record of marine core GGC5, from Bermuda rise in the deep western subtropical Atlantic, taken as a proxy for Atlantic meridional overturning circulation strength<sup>19</sup>; **d**,  $\text{CO}_2$  from EDC (ref. 18); **e**,  $\delta^{18}\text{O}$  record from EDML (ref. 1); **f**,  $\delta^{18}\text{O}$  record from EDC (ref. 10); **g**,  $\delta^{18}\text{O}$  record from TALDICE (this study). EDML, EDC and TALDICE are synchronized on the GICC05 timescale using a new inverse method. GGC5 data are shown on their own radiocarbon timescale. The dotted lines correspond to the ramps obtained with the Rampfit and Breakfit software. The YD and DO interstadials are indicated<sup>5,6</sup>. The black horizontal bar corresponds to the MWP1a (ref. 22); the arrows represent the ages of Heinrich layers 1 and 2. The triangles indicate synchronization  $\text{CH}_4$  tie points. The grey vertical bars correspond to the AIM2 event, the start of the deglaciation ( $18.2 \pm 0.7$  kyr BP), the slowing of the warming at EDML ( $16.0 \pm 0.2$  kyr BP), the AIM1 event ( $14.7 \pm 0.3$  kyr BP), the end of the ACR ( $12.7 \pm 0.3$ ) and the AIM0 ( $11.9 \pm 0.3$ ) event as inferred from  $\delta^{18}\text{O}$  ice-core records (this study).

at EDC. The lack of an AIM2 signal in the Indo-Pacific sector is confirmed by the TALDICE data (Fig. 2). A specific deglacial pattern is observed in EDML–DF ice cores compared with EDC–TALDICE. These two last cores show a  $\sim 3.5$  kyr warming at an almost constant rate ( $1$  and  $1.3\text{‰} \delta^{18}\text{O} \text{ kyr}^{-1}$ , respectively) peaking in AIM1, whereas EDML–DF depict a reduced warming rate (about  $0.5\text{‰} \delta^{18}\text{O} \text{ kyr}^{-1}$ ) between  $16.0 \pm 0.2$  kyr BP and AIM1 (Figs 2 and 3). This slowdown of the warming can be also depicted from EDC–TALDICE records but is negligible with respect to EDML–DF.





**Figure 3 | Compilation of Southern Hemisphere palaeoclimatic records from ice and marine-sediment cores during the last deglaciation.** From top left in clockwise order, alkenone-SST record from ODP 1233 (ref. 16);  $\delta^{18}\text{O}$  record from EDML (ref. 1), DF (ref. 9), LD (ref. 11), EDC (ref. 10), TYD (ref. 3) and TALDICE (this study); alkenone-SST record from MD97-2120 (ref. 17);  $\delta^{18}\text{O}$  record from Byrd<sup>28</sup>. EDML, EDC and TALDICE are synchronized on the GICC05 timescale using a new inverse method. DF, LD, TYD and Byrd data are shown on their own timescale. ODP 1233 data are shown on its timescale<sup>16</sup> and MD97-2120 on the timescale developed by ref. 29. The map also shows, with circles, the locations of the ice cores of the Antarctic Ice Sheet and sediment cores in the Southern Ocean cited in the text (VS: Vostok). In blue, a sketch of the LGM ice-sheet reconstruction. The blue and light-blue lines show LGM and modern winter (dashed lines) and summer (dotted lines) sea-ice extension<sup>30</sup>, respectively.

Albeit hampered by the lack of coherent age scales, the comparison of the deglaciation  $\delta^{18}\text{O}$  records obtained on various ice cores (Fig. 3) reveals regional site-specific patterns in terms of warming rates and magnitudes. A change in the rate of warming around 16.7 kyr BP is also observed in an alkenone-sea surface temperature (SST) record at the ODP 1233 site near the Chilean coast<sup>16</sup>, although no further slope changes corresponding to AIM1 or ACR are shown. Conversely, the alkenone-SST record from a marine core (MD97-2120) collected in the Southwest Pacific<sup>17</sup> shows an uninterrupted deglacial warming comparable to EDC–TALDICE records (Fig. 3). Therefore, both marine and ice core sequences depict a different rate of warming in the South Chilean coast/South Atlantic compared with the Indo/South Pacific, starting around 16 kyr BP. The warming slowdown at EDML–DF is synchronous with the deceleration of the  $\text{CO}_2$  rise<sup>18</sup>, with the unusually high  $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$  ratio in abyssal North Atlantic sediments interpreted as a weaker Atlantic meridional overturning circulation strength<sup>19</sup>, with minimum  $\delta^{18}\text{O}$  values at NGRIP (Fig. 2) and with distinct change in the strength of the Asian monsoon<sup>20</sup>. Specific changes in the Atlantic sector linked with atmospheric circulation (westerly wind position), winter sea-ice extension and Antarctic Bottom Water formation may be involved in the parallel deceleration of the  $\text{CO}_2$  rise. Although it is not clearly imprinted in the Atlantic sector (EDML–DF), the culmination of AIM1 is clearly visible in the Indian Ocean sector dated at  $14.7 \pm 0.3$  kyr BP on the TALDICE-1 chronology,  $14.5 \pm 0.2$  kyr BP on the new EDC age scale<sup>8</sup> (Fig. 2). Between 16.0 kyr BP and AIM1, different trends of

moisture-source temperatures are derived from deuterium-excess data<sup>15</sup> at EDML and EDC. Different shifts in moisture sources are probably linked to reorganization of atmospheric circulation at basin scale. A southward displacement of westerly winds has recently been reported<sup>21</sup> during Northern Hemisphere stadials. The different rates of warming between 16.0 kyr BP and AIM1, observed at EDML–DF and EDC–TALDICE, suggest a different expression of the bipolar see-saw in the two regions. The underlying mechanisms will be investigated in future through new observations and modelling studies.

The onset of ACR in TALDICE and EDC chronologies corresponds to the DO1 onset (14.7 kyr BP) in the NGRIP ice core<sup>5</sup> and with the minimum  $\Delta$  age chronology at LD (ref. 11). The ACR onset also corresponds to the timing of the exceptionally large Melt Water Pulse 1a (MWP1a) inferred from relative sea-level records. MWP1a occurred at around 14.6 kyr BP with a global sea-level rise between 10 and 20 m in a few centuries<sup>22</sup>. Observational data and modelling studies indicate that Antarctica contributed partly to MWP1a (ref. 13). Our new synchronized isotopic records suggest that the ACR could be a response to MWP1a, which in turn may partially originate from Antarctica after a prolonged deglacial warming. EDML and TALDICE are located close to the most important areas of Antarctic deepwater formation. A massive freshwater release in the high-latitude Southern Ocean is expected to shut down convection, reduce southward heat transport and increase sea ice and associated albedo feedbacks, inducing high-latitude Southern Ocean cooling<sup>23</sup>. This effect is still

a subject of debate between modelling groups<sup>7,24</sup>, which reinforces the importance of palaeoclimate records as targets of numerical simulations. Our data support the hypothesis that the DO1 (B/A) is due to a sudden Atlantic meridional overturning circulation recovery from the Heinrich 1 event<sup>7</sup> and by a decrease in Antarctic Bottom Water formation in competitive see-saw behaviour with North Atlantic Deep Water<sup>25</sup>.

There is now growing evidence that the end of the YD in the North shows the same characteristics of a typical abrupt DO warming event (DO0), associated with the early Antarctic Holocene optimum (AIM0) in a thermal bipolar see-saw pattern<sup>26</sup>. The ACR–AIM0 transition starts synchronously at 12.7–12.9 kyr BP in TALDICE–EDC–EDML (see Supplementary Information), synchronously with the precisely dated glacier retreat in New Zealand<sup>27</sup>, demonstrating a coherent picture for the end of deglaciation between mid- and high latitudes of the Southern Hemisphere. The weaker  $\delta^{18}\text{O}$  amplitude of ACR and AIM0 at TALDICE, compared with other EAP ice cores (Fig. 2), can be explained with local elevation and air-mass-trajectory changes (see Supplementary Information).

Located in the Ross Sea sector, TLD is the most remote ice-core site from the North Atlantic ‘centre of action’, and still clearly shows a thermal bipolar see-saw behaviour during the last deglaciation. This paper highlights the distinct regional climate fingerprint between the Indo-Pacific and the Atlantic sectors between 16.0 kyr BP and AIM1. Understanding and simulating the bipolar and peri-Antarctic sequences and patterns of events and their interplay with the carbon cycle are critical challenges for earth and climate system modelling, although many gaps remain in the description of the past regional Antarctic climate variability.

Received 19 August 2010; accepted 3 November 2010;  
published online 5 December 2010

## References

1. EPICA Community Members. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* **444**, 195–198 (2006).
2. Stocker, T. F. & Johnsen, S. J. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* **18**, 1087 (2003).
3. Steig, E. J. *et al.* Synchronous climate changes in Antarctica and the North Atlantic. *Science* **282**, 92–95 (1998).
4. Blunier, T. *et al.* Synchronization of ice core records via atmospheric gases. *Clim. Past* **3**, 325–330 (2007).
5. Steffensen, J. P. *et al.* High-resolution Greenland ice core data show abrupt climate change happens in few years. *Science* **321**, 680–684 (2008).
6. North Greenland Ice Core Project Members. High resolution climate record of the northern hemisphere reaching into the last interglacial period. *Nature* **431**, 147–151 (2004).
7. Liu, Z. *et al.* Transient simulation of last deglaciation with a new mechanism for Bølling–Allerød warming. *Science* **325**, 310–314 (2009).
8. Lemieux-Dudon, B. *et al.* Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 8–20 (2010).
9. Watanabe, O. *et al.* Homogeneous climate variability across East Antarctica over the past three glacial cycles. *Nature* **422**, 509–512 (2003).
10. Jouzel, J. *et al.* Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science* **317**, 793–796 (2007).
11. Morgan, V. *et al.* Relative timing of deglacial climate events in Antarctica and Greenland. *Science* **297**, 1862–1864 (2002).
12. Mulvaney, R. *et al.* The transition from the last glacial period in inland and near-coastal Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 2673–2676 (2000).
13. Clark, P. U. *et al.* The Last Glacial Maximum. *Science* **325**, 710–714 (2009).
14. Schaefer, J. M. *et al.* Near-synchronous interhemispheric termination of the Last Glacial Maximum in mid-latitudes. *Science* **312**, 1510–1513 (2006).
15. Stenni, B. *et al.* The deuterium excess records of EPICA Dome C and Dronning Maud Land ice cores (East Antarctica). *Quat. Sci. Rev.* **29**, 146–159 (2010).
16. Lamy, F. *et al.* Modulation of the bipolar seesaw in the Southeast Pacific during Termination 1. *Earth Planet. Sci. Lett.* **259**, 400–413 (2007).
17. Pahnke, K. & Sachs, J. P. Sea surface temperatures of southern midlatitudes 0–160 kyr B.P. *Paleoceanography* **21**, PA2003 (2006).
18. Monnin, E. *et al.* Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations over the last glacial termination. *Science* **291**, 112–114 (2001).
19. McManus, J. F., Francois, R., Gherardi, J.-M., Keigwin, L. & Brown-Leger, S. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked to deglacial climate changes. *Nature* **428**, 834–837 (2004).
20. Broecker, W. S. *et al.* Putting the Younger Dryas cold event into context. *Quat. Sci. Rev.* **29**, 1078–1081 (2010).
21. Denton, G. H. *et al.* The last glacial termination. *Science* **328**, 1652–1656 (2010).
22. Deschamps, P. *et al.* Synchronicity of Meltwater Pulse 1A and the Bølling onset: New evidence from the IODP ‘Tahiti Sea-Level’ expedition. *Geophys. Res. Abstr.* **11**, EGU2009-10233 (2009).
23. Weaver, A. J., Saenko, O. A., Clark, P. U. & Mitrovica, J. X. Meltwater Pulse 1A from Antarctica as a trigger of the Bølling–Allerød warm interval. *Science* **299**, 1709–1713 (2003).
24. Knorr, G. & Lohmann, G. Southern Ocean origin for the resumption of Atlantic thermohaline circulation during deglaciation. *Nature* **424**, 532–536 (2003).
25. Pahnke, K., Goldstein, S. L. & Hemming, S. R. Abrupt changes in Antarctic intermediate water circulation over the past 25,000 years. *Nature Geosci.* **1**, 870–874 (2008).
26. Masson-Delmotte, V. *et al.* Abrupt change of Antarctic moisture origin at the end of Termination II. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **107**, 12091–12094 (2010).
27. Kaplan, M. R. *et al.* Glacier retreat in New Zealand during the Younger Dryas stadial. *Nature* **467**, 194–197 (2010).
28. Blunier, T. & Brook, E. J. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science* **291**, 109–112 (2001).
29. Rose, K. A. *et al.* Upper-ocean-to-atmosphere radiocarbon offsets imply fast deglacial carbon dioxide release. *Nature* **466**, 1093–1097 (2010).
30. Gersonde, R., Crosta, X., Abelmann, A. & Armand, L. Sea-surface temperature and sea ice distribution of the Southern Ocean at the EPILOG Last Glacial Maximum—a circum-Antarctic view based on siliceous microfossil records. *Quat. Sci. Rev.* **24**, 869–896 (2005).

## Acknowledgements

We thank the logistic and drilling TALDICE team. We thank M. Mudelsee for discussion regarding the use of the Rampfit software ([www.mudelsee.com](http://www.mudelsee.com)). The Talos Dome Ice Core Project (TALDICE), a joint European programme led by Italy, is funded by national contributions from Italy, France, Germany, Switzerland and the United Kingdom. The main logistical support was provided by Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA) at Talos Dome. This is TALDICE publication no 9. A file containing the new ice core  $\delta^{18}\text{O}$  record from TALDICE can be downloaded from the website of the World Data Center for Paleoclimatology ([www.ncdc.noaa.gov/paleo](http://www.ncdc.noaa.gov/paleo)) and from the TALDICE website ([www.taldice.org](http://www.taldice.org)).

## Author contributions

B.S., D.B., M. Baumgartner, M. Bonazza, S.F., L.G., V.M.-D., B.M., A.S., S.S. and E.S. contributed to new TALDICE  $\delta^{18}\text{O}$  and CH<sub>4</sub> measurements. D.B., S.A., E.B., M. Baroni, E. Capron, E. Castellano, B.D., A.L., B.L.-D., C.M., M.M., B.N., F.P., J.R.P., C.R., M.S. and R.U. contributed to measurements and modelling used for TALDICE dating and ice flow description. B.S. and M.F. prepared the figures and wrote most of the manuscript with the main contributions of D.B., J.C., B.D., V.M.-D., J.J., B.L.-D., B.N., J.R.P. and T.F.S. All authors worked on the comparison of the different records and their interpretations.

## Additional information

The authors declare no competing financial interests. Supplementary information accompanies this paper on [www.nature.com/naturegeoscience](http://www.nature.com/naturegeoscience). Reprints and permissions information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions>. Correspondence and requests for materials should be addressed to M.F.

---

**Annexe 2.** What drives the millennial and orbital variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ? (Landais et al., 2010b)**What drives the millennial and orbital variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ?**

A. Landais, G. Dreyfus, E. Capron, V. Masson-Delmotte, M.F. Sanchez-Göni, S. Desprat, G. Hoffmann, J. Jouzel, M. Leuenberger, S. Johnsen.

*Quaternary Science Reviews 1-2, 235-246, 2010*

**Abstract:**

The isotopic composition of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) is a complex marker that integrates changes in global sea-level, water cycle, and biosphere productivity. A strong signature of orbital precession has been identified leading to the use of low-resolution measurements of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  to date ice core records. However, the drivers of these  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations are still poorly known. Here, we combine records of millennial and orbital scale variations on the NorthGRIP, Vostok, and EPICA Dome C (EDC) ice cores to explore the origin of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations. We show that, superimposed on the dominant precession signal, millennial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations record systematic decreases during warm phases of the Dansgaard–Oeschger events and systematic increases during the cold phases.

We show that at both timescales  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is strongly related to the monsoon activity itself influenced by precessional and millennial shifts in InterTropical Convergence Zone (ITCZ). Then, we show that despite its simplicity, the Dole effect defined as the difference between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of global sea-level enables one to remove the obliquity signal within the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record and is a good indicator of hydrological cycle and biosphere productivity. Finally, we compare the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records to past changes in atmospheric composition recorded in ice cores and conclude that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  responds much more than  $\text{CH}_4$  to precession signal, in contrast with earlier views. Similarities observed at orbital timescales between  $\text{CO}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  reveal a stronger coupling than previously thought between the carbon and the oxygen cycles.





# What drives the millennial and orbital variations of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ?

A. Landais<sup>a,\*</sup>, G. Dreyfus<sup>a,b</sup>, E. Capron<sup>a</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>a</sup>, M.F. Sanchez-Goñi<sup>c</sup>, S. Desprat<sup>a</sup>, G. Hoffmann<sup>a</sup>, J. Jouzel<sup>a</sup>, M. Leuenberger<sup>d</sup>, S. Johnsen<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Institut Pierre-Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, l'Orme des Merisiers, 91191 Gif s/Yvette, France

<sup>b</sup> Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, NJ, USA

<sup>c</sup> EPHE, UMR-CNRS 5805 EPOC, Université Bordeaux I, Avenue des Facultés, Talence 33405, France

<sup>d</sup> Climate and Environmental Physics, Physics Institute and Oeschger Center for Climate Research, University of Bern, Sidlerstrasse, 5, 3012 Bern, Switzerland

<sup>e</sup> Department of Geophysics, Julianes Maries Vej 30, University of Copenhagen, 2100 Copenhagen, Denmark

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 December 2008

Received in revised form

26 June 2009

Accepted 2 July 2009

## ABSTRACT

The isotopic composition of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) is a complex marker that integrates changes in global sea-level, water cycle, and biosphere productivity. A strong signature of orbital precession has been identified leading to the use of low-resolution measurements of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  to date ice core records. However, the drivers of these  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations are still poorly known. Here, we combine records of millennial and orbital scale variations on the NorthGRIP, Vostok, and EPICA Dome C (EDC) ice cores to explore the origin of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations. We show that, superimposed on the dominant precession signal, millennial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations record systematic decreases during warm phases of the Dansgaard-Oeschger events and systematic increases during the cold phases.

We show that at both timescales  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is strongly related to the monsoon activity itself influenced by precessional and millennial shifts in InterTropical Convergence Zone (ITCZ). Then, we show that despite its simplicity, the Dole effect defined as the difference between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of global sea-level enables one to remove the obliquity signal within the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record and is a good indicator of hydrological cycle and biosphere productivity. Finally, we compare the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records to past changes in atmospheric composition recorded in ice cores and conclude that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  responds much more than  $\text{CH}_4$  to precession signal, in contrast with earlier views. Similarities observed at orbital timescales between  $\text{CO}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  reveal a stronger coupling than previously thought between the carbon and the oxygen cycles.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Ice cores are unique archives in that they record both changes in air temperature and greenhouse gas concentration over the last 800 ka (Petit et al., 1999; Kawamura et al., 2003, 2007; Jouzel et al., 2007; Loulergue et al., 2008; Lüthi et al., 2008). No such direct markers, i.e. on a common timescale, for ice sheet volume and global productivity of the biosphere are available. Rather, the isotopic composition of oxygen in the air trapped in the ice,  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  (noted  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , after correction for gravitational fractionation in the firn), bears the signatures of both these parameters. Continental ice sheets are reservoirs of isotopically depleted water, so ice volume growth is accompanied by commensurate enrichment of the isotopic composition of seawater. Photosynthesis in the ocean transmits this isotopic signal from seawater to atmospheric  $\text{O}_2$

(Guy et al., 1993). Processes associated with the hydrological cycle, evapotranspiration, and uptake during respiration further fractionate  $\text{O}_2$  (Guy et al., 1993; Kiddon et al., 1993). Deconvolving the ice volume, hydrological, and biospheric signals, however, remains a challenge in the interpretation of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

The similarities between the records of  $\delta^{18}\text{O}$  of the ocean ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ) and of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in the Vostok ice core over the last 130 ka were first used to propose a common dating of marine and ice cores by matching these two signals (Sowers et al., 1993). However, further studies have shown that such matching is not correct especially over terminations and glacial inceptions (Kawamura et al., 2007). Then, Bender et al. (1994), Leuenberger (1997), and Malaizé et al. (1999) showed that the difference between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , known as the Dole effect (Dole, 1935), varies over time. Bender et al. (1994) linked these variations to changes in the relative productivities of the terrestrial and oceanic biospheres and low latitude hydrology. Independent dating confirms that directly synchronizing ice core  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  can result in errors on the order of several thousand years (Kawamura et al., 2007;

\* Corresponding author.

E-mail address: [amaelle.landais@cea.fr](mailto:amaelle.landais@cea.fr) (A. Landais).



Suwa and Bender, 2008). The absence of a common timescale for marine and ice core records adds uncertainty to the calculation of the Dole effect, but Malaizé et al. (1999) were able to identify a strong minimum in the Dole effect around 175 ka, during Marine Isotope Stage (MIS) 6.5. This minimum in the Dole effect corresponds to a strong minimum in orbital precession, an orbital configuration which has been associated with unusually intense monsoons under glacial conditions (Masson et al., 2000).

The dominant characteristic of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations over the past 800 ka is its strong coherence with orbital precession (Jouzel et al., 1996; Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007). Several authors have used these cyclical variations in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  to orbitally tune ice core timescales (Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007). Shackleton (2000) combined  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  on a common orbital timescale and assumed a Dole effect signal to extract a “pure” sea-level curve. The mechanisms behind the observed strong correlation between precession and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  remain, however, largely unexplained. Uncertainty in the phasing of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  with respect to precession and insolation forcing limit the precision of the orbital tuning to about 6 ka, so conclusions invoking constant phasing, such as the aforementioned studies must be interpreted in this light (Jouzel et al., 2002; Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008).

It was suggested that a key influence on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  lies in the control of precession on the position of the ITCZ (Bender et al., 1994; Wang et al., 2008). One may then expect a similar link at the millennial scale. Indeed, strong shifts in the ITCZ (InterTropical Convergence Zone) are associated with millennial climate variability observed in precipitation during the last glacial period (e.g. Wang et al., 2001, 2007; Cruz et al., 2005). The study of the millennial scale variability of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is therefore a key to quantifying the influence of ITCZ shifts on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

The aim of the present study is to further explore the significance of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  by studying both its millennial and orbital scale variations. The goal of this approach is twofold: 1) to quantify the relative contributions of ice sheet volume, orbital parameters (precession, obliquity, eccentricity) and ITCZ shifts to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  orbital signal over the last 800 ka, and 2) to ascertain whether the Dole effect is a meaningful marker for biospheric or hydrological changes. Identifying the relevant mechanisms controlling  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations will enhance our ability to interpret ice core records and possibly improve the cross dating of ice cores with other climatic archives.

We begin by reviewing the current understanding of processes controlling  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations. Section 3 presents the published records of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  from Vostok (Petit et al., 1999), EPICA Dome C (EDC) (Dreyfus et al., 2007) and NGRIP ice cores (Landais et al., 2007a; Capron et al., 2010). In Section 4, the high-resolution records capture millennial scale variability and allow us to better understand the mechanisms driving  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations when ice sheet and orbital forcing are small. Then, we use the low-resolution records spanning 800 ka to quantify the links between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , and insolation forcing in the precession, obliquity and eccentricity bands. We combine our insights from the millennial and orbital scale analyses to distinguish the main drivers of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Finally, we explore future uses of this tracer in ice cores in addition to the other available records of past atmospheric composition.

## 2. Current understanding of $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ and Dole effect

We summarize below the main processes driving  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and Dole effect variations. The Dole effect is defined as the difference between the isotopic composition of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and mean seawater (Dole, 1935). The measured present-day Dole effect has a value of  $\sim 23.5\text{‰}$  versus Standard Mean Ocean

Water (SMOW) (Bender et al., 1994). Bender et al. (1994) provide a thorough review of the Dole effect, and details are also given in Leuenberger (1997) and Hoffmann et al. (2004).

The only significant source of atmospheric oxygen on the timescales considered here is photosynthesis, and the only significant sink is respiration. We consider that the exchanges between stratosphere and troposphere are negligible (Bender et al., 1994). Photosynthesis converts oxygen from substrate water to molecular oxygen without fractionation with respect to the substrate water (Guy et al., 1993; Helman et al., 2005). The uptake of molecular oxygen during respiration preferentially consumes the lighter isotopes of oxygen, so that the isotopic composition of the residual atmospheric oxygen is enriched in  $^{18}\text{O}$  (Guy et al., 1993; Kiddon et al., 1993). We distinguish below between the terrestrial and oceanic contributions to the total  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  or Dole effect.

The oceanic biosphere emits oxygen with an isotopic composition that is a mix of photosynthetically produced oxygen bearing the isotopic composition of seawater with enriched, residual oxygen after respiration. Bender et al. (1994) and Hoffmann et al. (2004) suggest a value between 17 and 19‰ for the difference in  $\delta^{18}\text{O}$  between atmospheric oxygen exchanged through oceanic biosphere productivity and oceanic water. Recent data (Luz et al., 2002; Hendricks et al., 2004) however suggest that this  $\delta^{18}\text{O}$  difference may be much larger ( $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  exchanged with marine biosphere can reach 25‰).

For the terrestrial biosphere, the substrate water for photosynthesis is leaf water. Leaf water isotopic composition depends on the isotopic composition of water consumed by the plants, i.e. the isotopic composition of the meteoric water, and on the water isotopic enrichment during leaf transpiration (e.g. Yakir, 1997 for a review). Combining substrate water isotopic composition and fractionation during respiration, Bender et al. (1994) and Hoffmann et al. (2004) obtained a final range for the difference in  $\delta^{18}\text{O}$  between atmospheric oxygen exchanged through terrestrial biosphere productivity and oceanic water, of 22.4–26.9‰.

The mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  can be calculated as the sum of oceanic and terrestrial contributions (respectively  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ocean}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$ ) weighted by the relative proportion of oceanic and terrestrial productivity (respectively  $F_{\text{oc}}$  and  $F_{\text{terr}}$ ), as follows:

$$(F_{\text{oc}} + F_{\text{terr}})\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = F_{\text{oc}}\delta^{18}\text{O}_{\text{ocean}} + F_{\text{terr}}\delta^{18}\text{O}_{\text{terr}}$$

While the initial estimates of low  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ocean}}$  Bender et al. (1994) and Hoffmann et al. (2004) suggested that changes in the contribution of terrestrial versus oceanic productivity would account for significant Dole effect changes, this interpretation is now challenged. As stated above, recent data from a study conducted in a lake by Luz et al. (2002) or in the southern ocean (Hendricks et al., 2004) point to possible substantial higher  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ocean}}$ . Whether such results can be extended to a global scale has still to be documented. If true these higher values would provide an alternative explanation to the too low Dole effect estimate by Bender et al. (1994) (20.8‰ instead of the measured 23.5‰), attributed by Hoffmann et al. (2004) to a stronger contribution of the terrestrial productivity. More compelling is a study using the triple isotopic measurement of oxygen in air trapped in polar ice. Once compared with models outputs, the results reveal that the ratio of oceanic/terrestrial oxygen productivity was significantly higher during the LGM than today (Landais et al., 2007b). A pure control of the Dole effect by the land/ocean productivity ratios is therefore expected to produce a marked decrease, while the data show similar or even larger Dole effect (Bender et al., 1994). Thus, factors other than the ratio of ocean and land productivity must be at play. In Section 4, we thus explore other explanations in addition to this one.



### 3. Data description

#### 3.1. Firn fractionation corrections

Obtaining a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record from isotopic measurements in the air trapped in ice cores requires corrections for firn physical gravitational and thermal fractionation processes.

The gravitational effect is proportional to the mass difference between the two isotopes (Craig et al., 1988; Schwander, 1989). It is therefore twice as large for  $\delta^{18}\text{O}$  ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) as for  $\delta^{15}\text{N}$  ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ). We account for gravitational fractionation by taking  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O} - 2\delta^{15}\text{N}$ .

In addition to this gravitational effect, temperature gradients in the firn affect the distribution of isotopes. In Greenland abrupt temperature changes associated with Dansgaard–Oeschger events transiently modify the firn temperature gradient, and as a result, the isotopic composition of air in Greenland ice cores. Temperature changes and firnification in East Antarctica are too slow to generate large transient temperature gradients in the firn (Goujon et al., 2003). Due to different diffusivity coefficients, thermal effects are expected to be 1.6 times larger for  $\delta^{18}\text{O}$  compared to  $\delta^{15}\text{N}$  (Severinghaus et al., 2001). The usual definition of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = \delta^{18}\text{O} - 2\delta^{15}\text{N}$  is therefore not precise at the scale of Greenland millennial scale variability. In order to correctly account for this effect in the construction of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record in the NorthGRIP Greenland ice core, we used  $\delta^{15}\text{N}$  of  $\text{N}_2$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  of Ar measurements in addition to  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  measurements. The combined measurements of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{40}\text{Ar}$  enable us to calculate the relative proportion of the thermal versus gravitational effects and thus to correct their influences on  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  (details in Landais et al., 2006, 2007a).

#### 3.2. Storage gas loss corrections

Gas loss fractionation during storage of ice cores is known to affect  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  (Landais et al., 2003; Suwa and Bender, 2008; Dreyfus et al., 2007). It has already been shown that the preferential loss of  $\text{O}_2$  also affects the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio in the occluded gas in the ice with a linear relationship between the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  drift and the  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  drift (Landais et al., 2003). When analyzing replicate samples at the same depths, we found the same constant slope of  $0.01\text{‰}/\text{‰}$  between the changes in  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and the changes in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  for the NorthGRIP ice core that has been found in the GRIP ice core (Landais et al., 2003). Similar gas loss relationships between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  have been observed for Vostok (Suwa and Bender, 2008) and EDC (Dreyfus et al., 2007). For NorthGRIP ice samples analyzed immediately after coring,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is not affected by ice core gas loss but results are suffering from fractionation during the close-off process at the bottom of the firn, with a mean value of around  $-10\text{‰}$ . We therefore corrected all our measurements of  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  through the following equation:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{corrected}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{measured}} + 0.01 \times (\delta\text{O}_2/\text{N}_2 + 10)$$

Note that this correction for gas loss comes in addition to the direct influence of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  on  $\delta^{18}\text{O}$  due to interferences in the mass spectrometer source (Severinghaus et al., 2001). This correction for interferences has been accounted for as described in previous papers (e.g. Landais et al., 2003).

Finally, taking into account the different corrections, the pooled standard deviation is around  $0.03\text{‰}$  for the EDC and NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records.

#### 3.3. Millennial scale Greenland $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ records

High-resolution ( $\sim 100$  years steps) millennial scale variations in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  have been documented on a series of Dansgaard–

Oeschger events in the NorthGRIP ice core, with two different analytical methods. A manual melt-refreeze air extraction technique coupled to isotopic analyses on a MAT 252 (Finnigan) was used to produce a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record spanning MIS 4 (DO 18–19–20, measured in 2002) and MIS 5 (DO 23–24 and a few data points over DO 25, all measured in 2004) (Landais et al., 2006, 2007a). Here we present new (2007–2008), high-resolution analyses of  $\delta^{18}\text{O}$  of  $\text{O}_2$  over DO 21–22 and 25 using an automated melt extraction of enclosed air followed by the analysis of the isotopic composition of the extracted air on a Delta V (ThermoFisher) mass spectrometer (Capron et al., 2010). This method removes residual water vapor using a water trap at  $-90^\circ\text{C}$ . The comparison of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  measurements over DO 25 with the two different techniques shows an excellent agreement within the analytical uncertainty (Fig. 1). Note also that lower resolution measurements of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  have been performed on the EDML (EPICA Dronning Maud Land) ice core over the same period showing the same evolution. Because  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  in the EDML ice core is not significantly influenced by thermal fractionation nor gas loss, such comparison comes as an a posteriori validation of our aforementioned corrections.

#### 3.4. Long term Antarctic $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ records

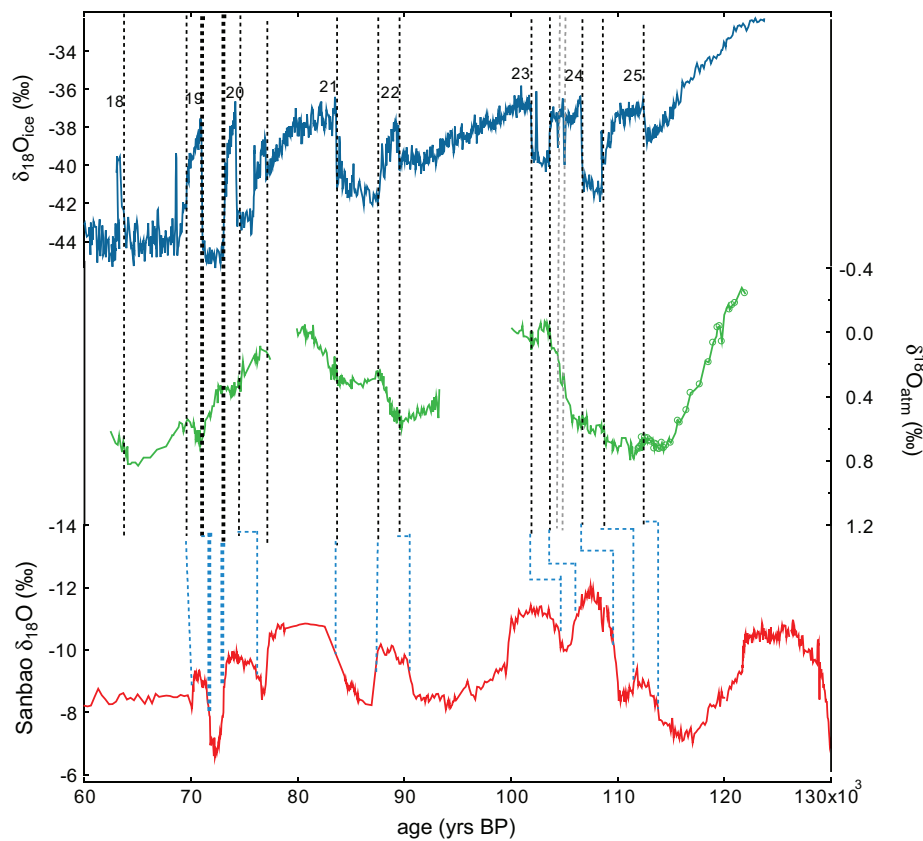
Figure 2 displays the long term  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record obtained from measurements conducted at a millennial resolution (1000–1500 years) from two Antarctic ice cores.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations have been measured along the Vostok ice core, covering the last 400 ka (Sowers et al., 1991, 1993; Jouzel et al., 1993, 1996; Malaizé et al., 1999; Petit et al., 1999). Dreyfus et al. (2007) recently extended this record back to 800 ka by measuring  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  along the EDC ice core with the same temporal resolution over the period 300–800 ka. The overlap between Vostok and EDC between 300 and 400 ka is excellent (Fig. 2) within the analytical uncertainty. This is as expected given that the 1–1.2 ka residence time of oxygen (Bender et al., 1994; Hoffmann et al., 2004) is large compared to the hemispheric mixing time of  $\sim 1$  year.

## 4. Discussion

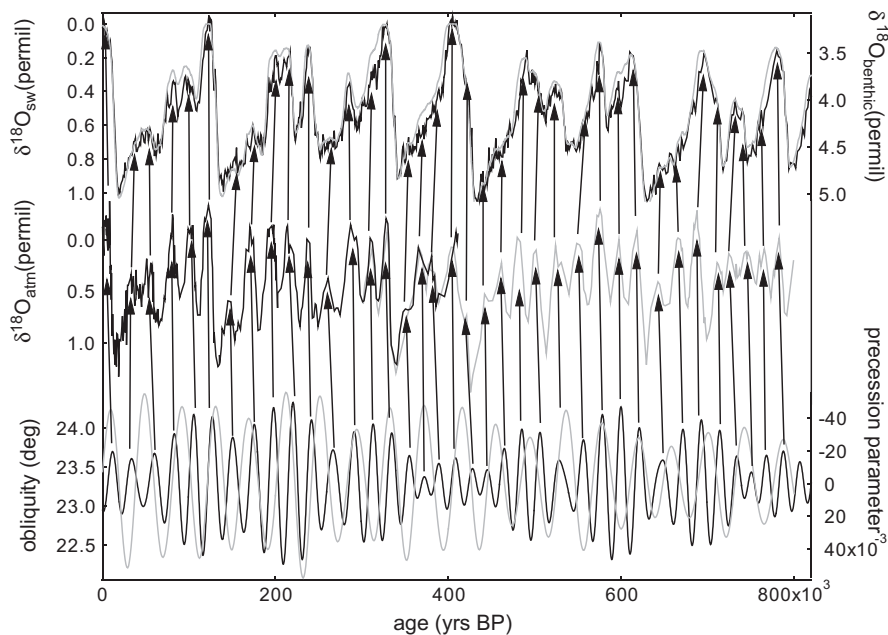
#### 4.1. Millennial variations

The study of the millennial scale variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  should help identifying the main influences on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variability. Our high-resolution NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record displays millennial scale variations all over MIS 5 and 4 superimposed on the long term evolution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Fig. 1). The general feature for the millennial scale evolution of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is the following: during warm interstadials,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decreases more rapidly than the long term trend (up to  $-0.2\text{‰}$  in 1000 years); during cold stadials,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  increases more rapidly (up to  $+0.2\text{‰}$  in 1000 years) than the long term trend. A clear example of this behavior can be taken over the sequence of DO 21 and 22. The general trend here is a decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  by  $0.6\text{‰}$ . Superimposed on this trend,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decreases strongly over the warm phase of DO 22 by  $0.3\text{‰}$ , remains stable during the stadial period between DO 21 and DO 22 and finally decreases strongly again by  $0.3\text{‰}$  during the warm phase of DO 21.

In addition, we note that submillennial events can also be identified in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record. The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decrease associated with Greenland interstadial 24 is interrupted during short abrupt cold phases (grey lines on Fig. 1) suggesting that even short cold spells within Greenland interstadials ( $\sim 200$  years) are also associated with significant changes associated with the oxygen cycles. The high-resolution methane record over the same period also shows these short events thus confirming their global extents (Capron et al., 2010).



**Fig. 1.** Millennial scale variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  over MIS 4 and 5. Top: NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (NGRIP c.m., 2004) is displayed here on the EDML1 Antarctic timescale (Ruth et al., 2007; Capron et al., 2010). The DO events are indicated. Middle:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations on the EDML1 timescale (Landais et al., 2007a; 2006; Capron et al., 2010). Measurements obtained with a semi automatic method over the bottom part of the NGRIP ice core are indicated with circles and superimposed on the earlier manual measurements ((Landais et al., 2006); black line). The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record over DO 18, 19, 20, 23 and 24 slightly differs in this paper and in the Capron et al. (2010) paper compared to the (Landais et al., 2007a, 2006) papers since (1) we did not take into account storage correction at that time and (2) we present  $\sim 20$  new measurements over these events in this record. Bottom: calcite  $\delta^{18}\text{O}$  of Sanbao cave speleothems, China (Wang et al., 2008). Black dotted lines indicate the correspondence between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  records. Blue dotted lines indicate the correspondence between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and calcite  $\delta^{18}\text{O}$  records. Bold dotted line indicates the location of the stadial preceding the rapid warming associated with DO event 19 discussed in the main text.



**Fig. 2.** Orbital scale variations of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and relationships with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and orbital parameters. Arrows indicate the correspondence to precession extrema. Top:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  accounting for sea-level changes only (grey, (Bintanja et al., 2005)) and normalized initial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (i.e. varying between 0 and 1‰) accounting for sea-level and temperature changes (black, (Lisiecki and Raymo, 2005)). Middle: combination of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  data from the Vostok ice core ((Petit et al., 1999), black) and the Dome C ice core ((Dreyfus et al., 2007), grey). All data are displayed on the EDC3 gas timescale (Parrenin et al., 2007; Loulergue et al., 2008). Bottom: precession parameter and obliquity (Laskar et al., 2004).

Landais et al. (2007a) suggested that terrestrial vegetation distribution and humidity over land in mid to low latitudes probably influenced by ITCZ shifts could be the main drivers for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations over DO 19. This paper also demonstrated minor influences of (1) ice volume effects (linked with rapid sea-level changes) and (2) the ratio between oceanic and terrestrial GPP (Gross Primary Production). Modelling studies indeed show that this ratio would be higher (i.e. implying a decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  while we observe a relative increase) or similar during a stadial compared to an interstadial (Scholze et al., 2003; Köhler et al., 2005; Schmittner, 2005).

Evidence for mid latitudes changes over the continental areas is supported by vegetation data. In the Mediterranean and Atlantic regions (between 37 and 45°N), vegetation reconstructions from marine cores unambiguously show that interstadials are associated with a decrease of steppic species and an increase of forest cover (Combourieu Nebout et al., 2002; Sanchez-Goni et al., 2008). For a given climate, annual forests GPP is higher or similar to steppic GPP (see Magri, 1994) or GPP outputs computed with the ORCHIDEE model (Landais et al., 2007b). Moreover precipitation increase over interstadials in these temperate regions (Combourieu Nebout et al., 2002; Sanchez-Goni et al., 2008) leads to higher GPP (Scholze et al., 2003). As a consequence,  $\text{O}_2$  biospheric production is higher during interstadials at relatively high latitudes, transmitting the local low  $\delta^{18}\text{O}$  of meteoric and leaf waters (Fig. 1a and b of Landais et al. (2007b)) to the atmospheric  $\text{O}_2$  through photosynthesis.

At lower latitudes, climate modelling studies have shown that changes in thermohaline circulation resulting from freshwater inputs induce large scale ITCZ shifts (e.g. Chiang et al., 2003; Chiang and Bitz, 2005; Broccoli et al., 2006; Legrande et al., 2006). Paleoclimatic data indeed show that Greenland interstadials are associated with enhanced summer monsoons in the Northern Hemisphere both in East Asian (Wang et al., 2008) and Arabian Sea (Ivanochko et al., 2005) together with reduced rainfall in South America (Cruz et al., 2005). Such shifts of the ITCZ are very important for the global  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signal since equatorial to subtropical latitudes provide most of the global  $\text{O}_2$  biospheric productivity. Modelling studies suggest that the land area from 20°S to 40°N produces 65% (75%) of the total  $\text{O}_2$  at present-day (LGM) (Landais et al., 2007b). During interstadials, the Northern Hemisphere enhanced monsoon precipitation produces depleted meteoric  $\delta^{18}\text{O}$  due to the so-called amount effect (Rozanski et al., 1993); this signal is transmitted to atmospheric  $\text{O}_2$  through terrestrial photosynthesis. Because of the interhemispheric distribution of land masses, it is expected that the global  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is mostly influenced by the Northern Hemisphere precession signal.

As a direct confirmation to these studies, we compare on Fig. 1 our  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record with the record of  $\delta^{18}\text{O}$  of calcite from Chinese speleothems (Fig. 1) strongly imprinted by the local monsoon regime. Both records display similarities. First, each millennial scale event in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record has a counterpart in the speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  records: during the stadials, when  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  increases more rapidly than the long term tendency, the calcite  $\delta^{18}\text{O}$  is high; during the interstadials, when  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decreases more rapidly than the long term tendency, the calcite  $\delta^{18}\text{O}$  is low. Second, the strongest millennial scale increase in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  ( $\sim 0.35\text{‰}$ ) occurs during the stadial preceding the rapid warming of DO 19 and it coincides with the strongest abrupt increase in  $\delta^{18}\text{O}$  of speleothem ( $\sim 3.3\text{‰}$ ) seen during MIS 5 and 4 (Fig. 1). This comparison points towards a link between shifts in the ITCZ position and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  at millennial timescales.

One must however note the differences between the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and the speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  records. A first difference lies in the pacing of changes. For instance, over the prominent DO event 19 (transition around 73 ka), Sanbao cave speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  shifts occur

within 400 years while NorthGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  changes occur over more than 1000 years (Fig. 1). This difference probably results from the long residence time of oxygen in the atmosphere (1200–2000 years). The second difference lies in the amplitude of the DO scale changes. For instance, the  $0.35\text{‰}$  change in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  over the stadial preceding DO event 19 corresponds to about 1/4 of the glacial–interglacial magnitude as seen over the last 800 ka while the speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  increase by  $3.3\text{‰}$  corresponds to more than half of the glacial–interglacial amplitude at Sanbao cave. We suggest that speleothems record large changes in precipitation isotopic composition linked with local precipitation amount with potentially threshold effects at the ITCZ boundary with respect to the sampling site. As an integrated signal incorporating contributions from northern and southern hemisphere productivity and hydrology,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  fluctuations are smaller and smoother without threshold effects linked to the position of ITCZ.

Finally, the high latitude–low latitude connection is perhaps not so simple as described above since the first DO event (DO 25) seems to have different characteristics compared to the rapid climatic variability of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  during MIS 5. While  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is increasing over all stadials, it is slightly decreasing along the cold phase preceding DO 25 abrupt warming. Moreover, Greenland interstadial 25 is marked by a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  increase, while other interstadials are associated with a decrease of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . We suggest that the coupling between high latitude temperature and ITCZ shift may not be at play during this period. Such hypothesis is supported by a significant offset at the same time period between a methane increase recorded in the NorthGRIP ice core and the local temperature change indicated by the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  profile (Capron et al., 2010). A high-resolution study focused on this particular DO is therefore of strong interest.

When discussing millennial scale variations, we have intentionally focused on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and not on the Dole effect. A proper calculation of the Dole effect would require a continuous high-resolution record of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  that is not available over MIS 4 and 5. Correcting deep water temperature effects in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{benthic}}$  at the millennial timescale remains a challenge (Chappell and Shackleton, 1986; Rohling and Bigg, 1998; Waelbroeck et al., 2002; Skinner et al., 2003). While precise coral based estimates of sea-level changes are available at the millennial scale (e.g. Thompson and Goldstein, 2005), it is difficult to use them to calculate a Dole effect due to the uncertainties linked with NorthGRIP age scale back to MIS5 (Capron et al., 2010).

## 4.2. Orbital variations

### 4.2.1. Main influences on $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$

Previous studies have highlighted the role of ice volume (i.e.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  transmitted to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  through photosynthesis) and of precession on long term variations in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Sowers et al., 1993; Bender et al., 1994; Petit et al., 1999; Shackleton, 2000; Dreyfus et al., 2007). With the studies on millennial scale variability, we have also confirmed the strong impact of ITCZ shifts through monsoon activity and repartition of terrestrial vegetation on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Here, we want to quantify and improve our understanding of these different influences and associated mechanisms on the long term  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record.

First, in order to quantify the part of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variability which can be attributed to precession only, we match subjectively each peak (maxima and minima) in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record with a precession peak and obtain a maximum correlation reaching  $R^2 = 0.63$  over the last 800 ka (Table 1). Note that while our target was to maximize the precession signature in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , our artificial timescale does not significantly modify the spectral analysis of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record when compared to EDC3 (Parrenin et al., 2007).

**Table 1**

Maximum correlation calculations ( $R^2$ ) calculated using the AnalyseSeries software (Paillard et al., 1996).

	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$	Precession	$\delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}}$
<b>Period 224–0 ka</b>				
$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1	0.67	0.67	0.81
$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$		1	0.31	0.39
Precession			1	0.81
$\delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}}$				1
<b>Period 400–0 ka</b>				
$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1	0.66	0.67	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$		1	0.30	
Precession			1	
<b>Period 800–400 ka</b>				
$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	1	0.36	0.6	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$		1	0.21	
Precession			1	

We did a peak to peak visual matching of the different records (i.e. the minima and maxima of the different records were assumed to occur at the same age as the precession peaks). Because such identification is highly subjective, 10–20 different visual matching were tried for each record. Then, a linear age interpolation with a 1000 years step (500 years gave the same results) has been performed and the different correlation factors  $R^2$  (associated  $p < 0.01$ ) have been calculated followed. The maximum  $R^2$  has been kept for each correlation.

Note that we can draw the same conclusions from results obtained by spectral coherence or cross-correlation analyses.

Now, it is unclear how this strong precession signal is transmitted to the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  because of the numerous processes involved in the oxygen cycle. Three main hypotheses can be invoked: (1) precession driven variations of the ice sheet volume, which are directly reflected in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , are carried over through photosynthesis to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ; (2) precession driven variations of monsoon or ITCZ location influences the ratio of marine to terrestrial gross productivity (increases in this ratio will decrease  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and (3) precession driven variations of monsoon or ITCZ location influences the location of zones of important biosphere productivity and hydrological cycle – hence precipitation, humidity over land and leaf water  $\delta^{18}\text{O}$  – that further influence  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

Point (1) requires characterizing the influence of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Here we base our comparison on the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  data obtained by Bintanja et al. (2005) after extraction of the ice volume component of the benthic stack of Lisiecki and Raymo (2005). Note that the main conclusions are unchanged using the original stack, Waelbroeck et al. (2002) estimate over the last 460 ka, the Bassinot et al. (1994) records or a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  record obtained from a single core located in tropical region (e.g. core MD03-2705, Malaizé comm. pers.). A strong correlation is observed between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , reaching up to  $R^2 = 0.52$  when both records are synchronized by matching precession peaks together in the two records (Table 1). However, this correlation does not hold in time: it is twice larger for the recent (0–400 ka) than for the oldest (400–800 ka) period (Table 1). One must also note that the precession signature is much larger in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  than in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (Table 1), which is also imprinted by obliquity (Raymo et al., 2006). To conclude, the precession signal in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  cannot alone account for the full magnitude and stability of the precession signal in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

This conclusion is rather unexpected since several cumulative effects can explain the links between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (including a strong obliquity component) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . First, a low  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  will affect the  $\delta^{18}\text{O}$  of water consumed by both marine and terrestrial plants so that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is accordingly decreased. Second, a decrease of ice sheets volume accompanying a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  decrease is expected to be associated with a northward expansion of terrestrial vegetation. Vegetation at high latitudes consumes precipitation water with a lower  $\delta^{18}\text{O}$  reflected in the  $\delta^{18}\text{O}$  of leaf water and thus lower  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . This direct effect of ice sheet decrease on vegetation is

enhanced by the northward shift of ITCZ during the period of ice sheet decay (e.g. Braconnot et al., 2007; Chiang et al., 2003). Third, Tüenter et al. (2003) have also shown that obliquity maxima (associated with polar warming, reduced ice volume and low  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ) can induce a northward ITCZ shift albeit with a smaller expression than the shift driven by precession.

We propose several potential explanations for the relatively small influence of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  before 400 ka. First, the precession component of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  is significantly less important between 800 and 400 ka than between 400 and 0 ka (Table 1). This decreased imprint of precession should weaken the coherency between low latitude hydrology and ice sheet extent during the oldest period. Second, the magnitude of glacial–interglacial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  changes is smaller before 400 ka than over the last climatic cycles (Fig. 2). Smaller variations of ice sheet extent before 400 ka may be linked with a restricted latitudinal extents of continental vegetation or ITCZ shifts during this period.

Let us now review the evidence for a strong imprint of precession induced ITCZ shifts or monsoon on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Points 2 and 3).

The influence of ITCZ on global oceanic productivity (point 2) is difficult to quantify given the available information and regional variations. As an example around Africa for MIS 6.5, the precession minimum induces a northward shift of the ITCZ with opposite effects on both sides of the continent. On the Indian Ocean side, strengthened wind speed enhances upwelling and primary productivity (Malaizé et al., 2006). On the Atlantic Ocean side, the upwelling and primary productivity are decreased (Tisserand et al., 2009). Because of these contrasting results and given the difficulty to explain  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations by changes in the ratio of GPP between land productivity and oceanic productivity (both at millennial and glacial–interglacial timescales), we explore other explanations for the precession driven variability of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

We thus investigate the role of hydrological cycle on land (point 3). This idea is not new since precession has long been shown to have a strong imprint on low latitude precipitation through variations of monsoon strength (driven by strong heating of continental mass associated with large summer insolation) and/or shifts in the ITCZ (i.e. Wang et al., 2008; Bar-Matthews et al., 2003; Cruz et al., 2005; Prell and Kutzbach, 2000; Demenocal and Rind, 1993; Lea et al., 2003; Braconnot et al., 2007). Recent speleothem records from northern and southern tropics show a dominant precession signal on calcite  $\delta^{18}\text{O}$  (Wang et al., 2001, 2008; Yuan et al., 2004; Cruz et al., 2005). Using a 224 kyr long speleothem record from Sanbao Cave, China, Wang et al. (2008) have highlighted the remarkable similarity between their East Asian monsoon intensity proxy record and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record from the Vostok ice core. A peak to peak timescale adjustment reveals a remarkable correlation reaching up to  $R^2 = 0.81$  (Table 1), hence confirming the very high influence of low latitude hydrology on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ .

As for the associated mechanism, minima in precession lead to enhanced precipitation on the northern hemisphere continents; thus, as already depicted for the millennial scale variations, the increased amount effect results in lower average precipitation  $\delta^{18}\text{O}$  that is transmitted to atmospheric  $\text{O}_2$  through terrestrial photosynthesis. Northward ITCZ shifts are also enhancing terrestrial vegetation productivity in northern hemisphere mid latitudes ( $\sim 40^\circ\text{N}$  during glacial period, Sanchez-Goni et al., 2008), decreasing the average  $\delta^{18}\text{O}$  of precipitation used for the global terrestrial productivity. Precession minima are expected to have opposite effects in both hemispheres, as evidenced by the corresponding drying and increased  $\delta^{18}\text{O}$  of precipitation in Brazil ( $27^\circ\text{S}$  Cruz et al., 2005). Since most tropical land areas are located in the northern hemisphere, it is expected that the impact of precession on the productivity of the terrestrial biosphere is more important in the Northern Hemisphere than in the Southern Hemisphere. To



summarize, we expect that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is mainly influenced by precession induced changes in the precipitation patterns and biological productivity in the Northern Hemisphere with a partial compensation through the opposite signal in Southern Hemisphere.

Finally, we would like to make a note on the relationships between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . The slightly larger imprint of precession on speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  than on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Table 1) is expected since  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is a global signal, integrating processes occurring at various latitudes and involving  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (with therefore an obliquity component), in contrast to the speleothem  $\delta^{18}\text{O}$ , which is a local monsoon intensity record mostly affected by the precession driven local seasonal cycle of insolation and land–sea thermal contrasts (e.g. Braconnot and Marti, 2002).

More surprising is the stronger correlation observed between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  than between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession (Table 1). This suggests that in addition to precession, speleothem  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  are sensitive to the same second order influence. A principal components (PC) analysis of the signals  $\langle \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} \rangle$  and  $\langle \delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}} \rangle$  (respectively the mean centered signals of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}}$ ) permits to identify this secondary influence. The first PC accounting for 94% of the signal is expressed as:

$$\text{PC1}^* = 0.15 \langle \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} \rangle + 0.16 \langle \delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}} \rangle$$

and shows a  $R^2$  of 0.83 with precession, thus confirming the high common influence of precession on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}}$ . The second PC accounting for 6% of the signal is expressed as:

$$\text{PC2}^* = 0.15 \langle \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} \rangle - 0.16 \langle \delta^{18}\text{O}_{\text{speleo}} \rangle$$

$\text{PC2}^*$  has no correlation with precession while we obtain a  $R^2$  of 0.35 for the correlation between  $\text{PC2}^*$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  thus highlighting a second order influence of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . While the influence of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  can be easily explained by the transmission of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  to atmospheric  $\text{O}_2$  through photosynthesis (and intermediate steps described previously), the influence of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  on the  $\delta^{18}\text{O}$  of

Chinese speleothems can be twofold. The simplest mechanism to explain such an effect is the direct impact of seawater isotopic composition on the final precipitation isotopic composition. A less direct effect could be that the glacial ice sheet expansion leads to a southward ITCZ shift (Chiang et al., 2003) and thus a decrease of monsoon intensity in the Sanbao cave area.

#### 4.2.2. Dole effect and its orbital variations

The Dole effect has been defined as the difference between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  in order to highlight the controls other than ice volume on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . However, complex processes act to link  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , questioning the relevance of such simple definition. The residual factors controlling  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  can be objectively extracted using a principal components (PC) analysis to decompose  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  in two orthogonal eigenvectors. For this exercise, we have chosen to use a common timescale for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  after matching  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  peaks with precession peaks (Fig. 2).

The first PC explaining 82% of the signal is expressed as (Fig. 3):

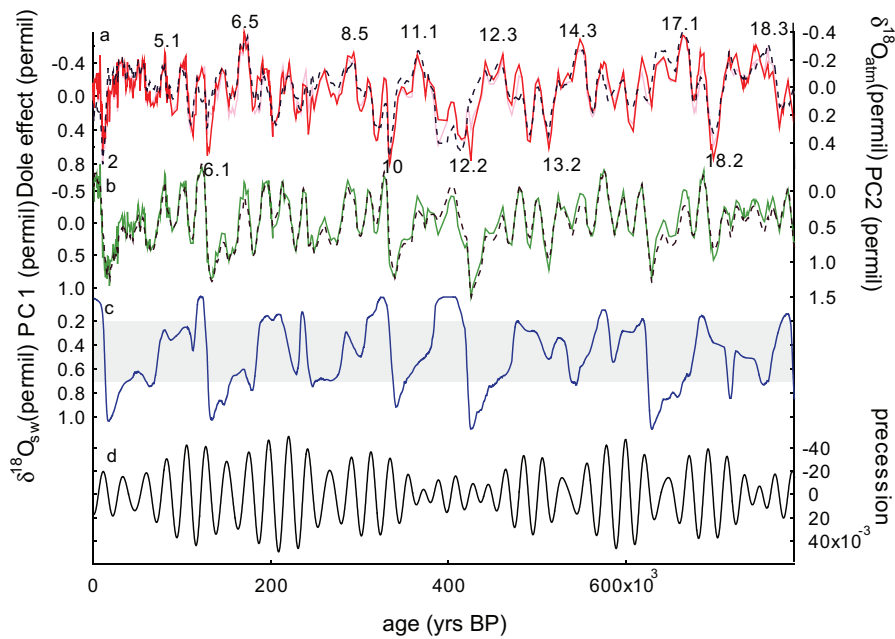
$$\text{PC1} = 0.85 \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} + 0.52 \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$$

The second PC explaining 18% of the signal is expressed as (Fig. 3):

$$\text{PC2} = 0.52 \delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - 0.85 \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$$

PC1 is very highly correlated to the initial  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signal ( $R^2 = 0.94$ ) and PC2 is remarkably similar to the Dole effect ( $R^2 = 0.78$ ). This objective analysis confirms that, despite its simple definition, the Dole effect is a relevant parameter depicting a large part of the variability in the two initial records. Moreover, this PC analysis reveals that the Dole effect is largely orthogonal to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  so that it brings complementary information. We therefore discuss here the variability of the Dole effect at the orbital timescale.

In order to assess the uncertainties linked with the choice of a common timescale between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , we present two



**Fig. 3.** Dole effect. a: Dole effect calculated using  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  from Bintanja et al. (2005) (red: using the original timescales for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ; pink: using a common timescale based on precession adjustment for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ). Dashed black line: PC2 resulting from the decomposition of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  signals. The periods of maximum and minimum Dole effect are indicated by the relevant stage numbers. b:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (black solid line, same as in Fig. 2). Dashed black line: PC1 resulting from the decomposition of the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  signals. c:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (Bintanja et al., 2005), same as in Fig. 2). The grey rectangle indicates the periods of intermediate  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  where minimum Dole effect can be found. d: precession (same as in Fig. 2).

different calculations of the Dole effect on Fig. 3: (1) using a common orbital timescale discussed above, i.e. by matching the peaks of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  with the same corresponding precession peaks (black line) and (2) using the original timescales for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (EDC3, Parrenin et al., 2007) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (Bintanja et al., 2005). Different timescales obviously modify the phasing of Dole effect extrema absolute values, which cannot be explored without a specific effort for obtaining independent age scales for ice volume and ice core records. However, the relative intensities of the Dole effect maxima and minima are robust with respect to age scale uncertainties. Therefore, it is justified to explore the magnitude of past Dole effect variations.

Over the past 800 ka, the Dole effect record exhibits periodic signals in the precession range (Figs. 3 and 4), in agreement with earlier studies (Bender et al., 1994; Malaizé et al., 1999; Shackleton, 2000). Spectral analyses reveal that simply subtracting  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  permits to obtain a Dole effect without any obliquity component. This suggests that the obliquity signal of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is originating from  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  only and confirms the added value of the Dole effect with respect to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . Moreover, the Dole effect does not only bear precession signal but its spectral analysis shows a clear peak associated with the  $\sim 100$  kyr period. This comes from the stronger  $\sim 100$  kyr signature observed in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  compared to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Fig. 4).

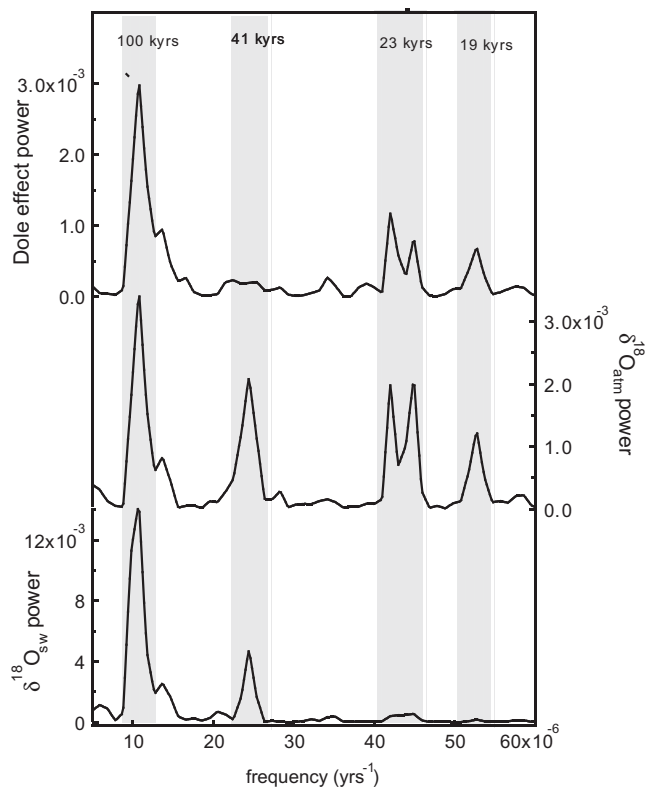
In order to highlight Dole effect minima, we define an arbitrary threshold of  $-0.5\text{‰}$  (so that we discuss no more than one minimum per climatic cycle). These minima are observed during Marine Isotopic Stages (MIS) 5.1, 6.5, 8.5, 11.1, 12.3, 14.3, 17.1 and 18.3. Note that the minimum of Dole effect over MIS 5.1 for the last glacial cycle is questionable since this is not observed for Dole effect calculations using the Dome F  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record (Kawamura et al.,

2007); MIS 3 and 5.3 also display strong minima and should thus be taken into account. The minima in our EDC curve result from the combination of several influences: they correspond to periods with intermediate sea-level ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  between 0.2 and  $0.7\text{‰}$ ) coincident with precession minima. The precession minima induce an ITCZ shift northward leading to enhanced precipitation and low  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  through the amount effect. This explains most probably the low Dole effect value over MIS 6.5 since this period is associated with exceptionally strong monsoon activity (e.g. Masson et al., 2000; Malaizé et al., 2006). As for the intermediate sea-level extent effect, we propose that it is twofold: first, relatively large  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  level, mathematically leads to decrease in Dole effect (this explains the decrease of Dole effect over MIS 3) and second, during period of intermediate glacial ice sheet extents, terrestrial vegetation productivity can be relatively high in the mid northern latitudes (this explains the decrease of Dole effect over MIS 5.1 and 5.3). Finally, high biosphere productivity in northern hemisphere is also favored during minimum of precession (i.e. maximum of insolation in summer in the northern hemisphere); Crucifix and Loutre (2002) showed that the terrestrial biosphere growing season is one month longer during a minimum of precession (126 ka) than during a maximum (115 ka).

The strongest maxima of Dole effect (chosen above a threshold of  $0.5\text{‰}$  so that we do not discuss more than one maximum per climatic cycle) are observed during MIS 2, 6.1, 10, 12.2, 13.2 and 18.2 with a very long one beginning during MIS 12.2. Each of these maxima corresponds to a maximum in precession. Over the past 450 ka, Dole effect maxima also coincide with ice volume maxima just prior to Terminations. The exceptionally high and long MIS 12.2 Dole effect peak occurs in a period characterized by the largest ice volume of the past 800 ka together with a precession maximum. Between 800 and 450 ka, in contrast, Dole effect maxima are not associated with any ice volume maximum preceding the Terminations. Such behavior probably results from the weak correlation between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and precession observed for this oldest period and from the lack of synchronous strong maxima in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  and precession acting in concert to produce a high Dole effect.

It is surprising to observe maxima Dole effect for periods also characterized by maxima  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  levels (for the last 450 kyr). While  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  both show strong maxima during full glacial periods, they exhibit a systematic phase lag during Terminations (Kawamura et al., 2007). Over Termination I, the sea-level rise begins at 19 ka (e.g. Yokoyama et al., 2000; Fairbanks et al., 2005), while the EDC  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decrease does not start until 16 ka (Dreyfus et al., 2007). Even taking into account the relative dating uncertainties (Kawamura et al., 2007; Stott et al., 2007; Waelbroeck et al., 2008), this offset is significant. At the onset of terminations,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  remains high while  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  decreases significantly, inducing a marked Dole effect maximum.

Several mechanisms can account for the lag of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  with respect to ice volume changes. A delayed response of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  is expected from the long residence time (1500–2000 years) of oxygen in the atmosphere (Bender et al., 1994; Hoffmann et al., 2004). The offset may also result from the millennial scale variability superimposed on orbital scale changes. The freshwater discharges during Heinrich 1 (H1) event (15–18 ka) is marked by large scale terrestrial vegetation changes in the mid latitudes, with forest expansion starting only at  $\sim 15$  ka (Roucoux et al., 2001; Sanchez-Goni et al., 2008). In the tropics, H1 is also associated with reduced Asian monsoon rainfall and maximum  $\delta^{18}\text{O}$  in southern China speleothems from several locations (Wang et al., 2001; Yuan et al., 2004; Wang et al., 2008). Weak monsoons, reduced mid latitude terrestrial vegetation expansion and productivity probably account for the high H1  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  values contrast with the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  decrease.



**Fig. 4.** Spectral analysis (FFT) of Dole effect (top),  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Middle) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  (Bottom) over the last 800 ka with a 1000 year step for the original series (original timescales). Note that a multi-tapered (MTM) analysis leads to the same results and that the results do not depend on the chosen timescale (original timescales or adjusted on precession).



From the above discussion, it should be noted that precession is not the only driver of the Dole effect variations in opposite to the simple assumption made by Shackleton (2000). Indeed, in both cases (minima and maxima), ice sheet volume seems to have a significant influence which is probably the reason why the ~100 ka signature in the Dole effect spectral analysis is so high.

Our data finally reveal a progressive Dole effect increase by 0.2‰ from 800 ka to ~400 ka, reaching maximum long term values around MIS12–11, followed by a progressive decrease (Fig. 5). This long term trend is surprisingly similar to the long term trends of orbital eccentricity. As a decrease in eccentricity damps the effect of precession and the seasonal contrast, the global monsoon activity during this period is expected to be lower and thus explains higher  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . This simple explanation is however questioned by local records suggesting rather strong monsoon activity during MIS 10–13 (Wu et al., 2007; Yin and Guo, 2008). Therefore further studies of this period are required.

#### 4.3. Links with past changes in atmospheric greenhouse gas concentrations

##### 4.3.1. Methane

Methane has long been suggested to be sensitive to precession and even used for the orbital dating of marine and ice cores (Ruddiman and Raymo, 2003). During glacial periods, the main sources of methane are indeed located in the low latitude wetlands (Chappellaz et al., 1993, 1997; Shindell et al., 2004; Fischer et al., 2008). Therefore, precession induced monsoon changes are

expected to strongly imprint methane concentration. This theory is confirmed by data from the last glacial period, where the strongest DO-related methane peaks (DO 8, 16–17) occur during periods of precession minima (Blunier and Brook, 2001; Flückiger et al., 2004). However, the relationship between  $\text{CH}_4$  and precession is not stable through time, and altogether rather weak over the last 800 ka as already suggested using the Vostok data for the past 400 ka (Schmidt et al., 2004). At most, when matching methane and precession peaks, their correlation coefficient reaches 0.22, much lower than the maximum  $R^2$  of 0.63 between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession (Table 1). Spectral analyses of the EDC methane data (Figure 2a of Louergue et al., 2008) highlight stronger imprints of 100 ka and obliquity periodicities in methane, and weaker imprint of precession, compared to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . The same results can also be obtained from cross-correlation of the band-filtered methane and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signals around the precession frequency (Fig. 5).

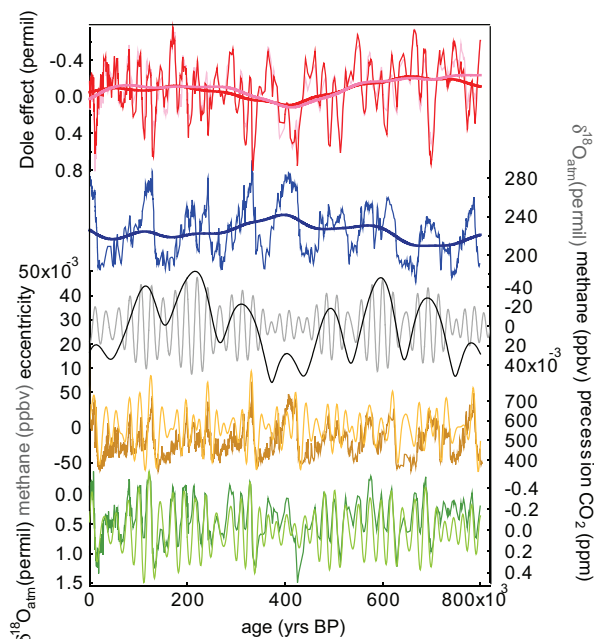
A closer look to these records shows that while  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  minima of comparable magnitude occur both during glacial and interglacial periods, methane concentrations are notably higher during interglacial periods where boreal wetland sources are active (e.g. Smith et al., 2004). In this sense, MIS 6.5 is instructive since the large precession minima is clearly marked in mid latitude local vegetation (unpublished pollen data) or monsoon intensity signals (Wang et al., 2008) as well as in the integrated  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  or Dole effect signals. However,  $\text{CH}_4$ , another integrated signal, does not exhibit any particular maximum (Fig. 5). This suggests that the precession induced changes in northern hemisphere monsoon intensity and associated shifts of the ITCZ only play a secondary order role in methane emission. Thus, while oxygen emission is undoubtedly linked to the dominant regions of biosphere productivity (i.e. vegetated areas of the low to mid latitudes), methane will react to changes in the surface hydrology (including threshold effects for the formation of wetlands) at all latitudes. Therefore, while high latitudes permafrost melting regions strongly produce methane, no large associated change in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (only soil respiration) should be observed if these regions remain without much productive surface vegetations. Similarly, low latitude wetland regions are probably not systematically associated with the strongest biosphere productivity hence with maximum oxygen production. For example, a methane emission composite has been developed for present-day that covers methane emission from peatlands, wetlands and wet soils (R. Spahni, R. Wania, comm. pers.). It shows small methane emission over mid latitudes of Europe and Asia while the biosphere productivity there is rather high (Landais et al., 2007b).

##### 4.3.2. Carbon dioxide

At the glacial-interglacial scales, variations of atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations are understood as mainly controlled by physical, chemical and sedimentary oceanic processes (southern ocean stratification, ocean temperature, carbonate compensation) with a second order influence of biosphere carbon storage (Köhler and Fischer, 2006). We thus did not expect to find significant similarity between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  or Dole effect and atmospheric  $\text{CO}_2$  variations.

However, on the 800 ka timescale, both records exhibit surprising similar long term trends (Fig. 5). The long term maximum in Dole effect around 400 ka (20 ppm increase between 800 and 400 ka) seems to coincide with the long term maximum in  $\text{CO}_2$  atmospheric concentration revealed by the 800 ka record from the Dome C ice core (Fig. 5, (Lüthi et al., 2008)). Moreover, both  $\text{CO}_2$  and Dole effect exhibit lower values over the 600–800 ka period than over the last 200 ka.

Lüthi et al. (2008) invoked changes in weathering or major reorganizations in the carbon reservoir of the global ocean to explain this long term variation of  $\text{CO}_2$  atmospheric concentration. A change in weathering can clearly not explain a change in



**Fig. 5.**  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , Dole effect and link with atmospheric composition. a- Regular lines: Dole effect calculated using the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  from Bintanja et al. (2005) (red); using the original timescales for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ; pink: using a common timescale based on precession adjustment for  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ . Bold lines: Corresponding long term trend extracted from a spline with 200 ka cutoff. b- Regular line:  $\text{CO}_2$  record from the Vostok and EDC ice cores (Petit et al., 1999; Pepin et al., 2001; Siegenthaler et al., 2005; Lüthi et al., 2008) on the EDC3 timescale. Bold line: Corresponding long term trend extracted from a spline with 200 ka cutoff (Lüthi et al., 2008). c: Eccentricity (black) and precession (grey) (Laskar et al., 2004). d: Methane record from the EDC ice cores (Spahni et al., 2005; Louergue et al., 2008) on the EDC3 timescale (brown). Band-filtered  $\text{CH}_4$  signal around the precession signal (orange). e:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record (same as in Fig. 2). Band-filtered  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signal around the precession signal (light green). For the band-filtered signals, we started from a signal sampled with a 1000 year step and used the same range of 14–33 kyr.

Dole effect in contrast to a decrease of the oceanic stratification in the southern ocean that could explain a concomitant increase of CO<sub>2</sub> and Dole effect. Indeed, strong oceanic stratification implies a non-homogeneous  $\delta^{18}\text{O}$  distribution in the water column so that the surface  $\delta^{18}\text{O}$  of the ocean, transmitted to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  through photosynthesis, could be significantly lower than the mean  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , used to calculate the Dole effect. It cannot be fully ruled out that previous studies have underestimated the impact of biosphere productivity on carbon storage and that a relative decrease in the terrestrial productivity at low and high latitudes around the minimum eccentricity at 400 ka leads to less CO<sub>2</sub> consumption, at the same time as it increases the Dole effect.

Finally, we note that the CO<sub>2</sub> concentration maximum around 400 ka is probably partly driven by the length of MIS 11. Still, it raises the question to know why Dole effect would follow the same general tendency as CO<sub>2</sub> over the last 800 ka. Thus, even if we cannot rule out the fact that the resemblances between variations in the O<sub>2</sub> cycle and CO<sub>2</sub> cycle are fortuitous, we propose two processes that may link them: (1) changes in ocean stratification controlling carbon dioxide sink and modifying the surface versus deep ocean  $\delta^{18}\text{O}$ , or (2) changes in biosphere productivity and/or vegetation distribution with a significant impact on atmospheric CO<sub>2</sub> concentration.

## 5. Conclusions

Ice core data permit to characterize the magnitude and dynamics of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations on timescales varying from hundreds of years (millennial variability) to hundreds of thousands of years (beyond climatic cycles). The comparison of our records with tracers of water cycle and vegetation changes at low and mid latitudes brings insights in the mechanisms controlling past  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations.

At the millennial timescale, we have evidenced a general pattern for the rapid  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  variations superimposed to precession induced changes:  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  decreases during the warm phases of DO events and increases during the cold phases of DO events. We explain this dynamic through biosphere and hydrology changes in the northern hemisphere due to ITCZ shifts linked to abrupt events of the North Atlantic.

A strong influence of monsoonal activity has been evidenced on millennial and orbital timescales. Large scale monsoonal activity is clearly modulated by precession variations and/or shifts in ITCZ related to high latitudes temperature changes during DO events. The direct influence of ice sheet size that has long been considered as a strong control on  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Sowers et al., 1991, 1993; Ruddiman and Raymo, 2003) is shown here to be significant but of secondary importance after precession.

We have shown that the definition of the Dole effect as the difference between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ , despite its simplicity, removes the small obliquity component in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  signal and thus evidence periods with strong changes in global water cycle and associated biosphere productivity. More specifically, the minima in Dole effect are systematically encountered during periods of intermediate ice sheet size combined with minima of precession. They are associated with a strong monsoon intensity affecting low latitude water cycle and biosphere productivity. Active vegetation in the mid northern latitudes permitted by the restricted size of ice sheets during early glaciation stages probably enhances this effect.

Finally, we compared our  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record with long ice core CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheric concentrations records. These comparisons revealed that  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  responds much more than CH<sub>4</sub> to precession forcing, in contrast with earlier views. This clearly shows that CH<sub>4</sub>

sources are not only linked to monsoon and water cycle in the low to mid latitudes regions; other effects, in particular climatic and hydrologic changes in high latitudes, have a strong role that can vary from one period to another. Similarities observed at orbital timescales between CO<sub>2</sub> and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , i.e. between the carbon and the oxygen cycles, suggest different possible mechanisms: (1) a strong role of ocean stratification on the water mass  $\delta^{18}\text{O}$  repartition, (2) a stronger role than previously suggested of the biosphere productivity on the modulation of CO<sub>2</sub> atmospheric concentration and/or (3) a stronger role than assumed here of the marine biosphere productivity on the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and therefore on CO<sub>2</sub> concentration.

## Acknowledgments

We appreciate helpful discussions with N. Bouttes, D. Roche, D. Paillard, S. Bonelli, S. Charbit, J. Lathiere, B. Malaizé, R. Spahni, R. Wania as well as D. Lüthi that provided the 200 ka splines analysis. We warmly thank B. Minster and A. Bouygues for their useful help on gas measurements. The comments of both the 2 reviewers and associated editor were extremely useful for strongly improving the manuscript. This work was supported by the French research agency ANR PICC and ANR NEEM as well as the Balzan Foundation. It is a contribution to the North Greenland Ice Core Project (NGRIP) and to the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), a joint European Science Foundation/European Commission scientific programme, funded by the EU (EPICA-MIS) and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. This is LSCE contribution n° 4013.

## References

- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Gilmour, M., Matthews, A., Hawkesworth, C.J., 2003. Sea-land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals. *Geochim Cosmochim. Acta* 67 (17), 3181–3199.
- Bassiot, F.C., Labeyrie, L., Vincent, E., Quidelleur, X., Shackleton, N.J., Lancelot, Y., 1994. The astronomical theory of climate and the age of the Brunhes-Matuyama magnetic reversal. *Earth and Planetary Science Letters* 126 (1–3), 91–108.
- Bender, M., Sowers, T., Labeyrie, L., 1994. The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core. *Global Biogeochem. Cycles* 8, 363–376.
- Bintanja, R., van de Wal, R.S.W., Oerlemans, J., 2005. Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years. *Nature* 437, 125–128.
- Blunier, T., Brook, E., 2001. Timing of millennial-scale climate change in Antarctica and Greenland during the last glacial period. *Science* 291, 109–112.
- Braconnot, P., Marti, O., 2002. Impact of precession on monsoon characteristics from coupled ocean-atmosphere experiments: change in Indian monsoon and Indian Ocean climatology. *Mar. Geol.* 201, 23–24.
- Braconnot, P., Otto-Bliesner, B., Harrison, S., Joussaume, S., Peterschmitt, J.-Y., Abe-Ouchi, A., Crucifix, M., Driesschaert, E., Fichet, T., Hewitt, C.D., Kageyama, M., Kitoh, A., Laîné, A., Loutre, M.-F., Marti, O., Merkel, U., Ramstein, G., Valdes, P., Weber, S.L., Yu, Y., Zhao, Y., 2007. Results of PMIP2 coupled simulations of the Mid-Holocene and Last Glacial Maximum – part 2: feedbacks with emphasis on the location of the ITCZ and mid- and high latitudes heat budget. *Clim. Past* 3, 279–296.
- Broccoli, A.J., Dahl, K.A., Stouffer, R.J., 2006. Response of the ITCZ to Northern Hemisphere cooling. *Geophys. Res. Lett.* 33, L01702. doi:10.1029/2005GL024546.
- Capron, E., Landais, A., Lemieux, B., Schilt, A., Loulergue, L., Buiron, D., Chappellaz, J., Masson-Delmotte, V., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., Leuenberger, M., Oerter, H., 2010. Construction of a common timescale between NorthGRIP and EDM1 ice cores using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and CH<sub>4</sub> measurements over MIS 5 (80–123 ka). *QSR EPICA special issue* 29, 222–234.
- Chappellaz, J., Shackleton, N., 1986. Oxygen isotopes and sea level. *Nature* 324, 137–140.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Schwander, J., Stauffer, B., 1993. Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP. *Nature* 366, 443–445.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dallenbach, A., Barnola, J.-M., Schwander, J., Raynaud, D., Stauffer, B., 1997. Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. *J. Geophys. Res.* 102, 15,987–15,997.

- Chiang, J.C.H., Biasutti, M., Battisti, D.S., 2003. Sensitivity of the Atlantic Intertropical Convergence Zone to Last Glacial Maximum boundary conditions. *Paleoceanography* 18 10.1029/2003PA000916.
- Chiang, J.C.H., Bitz, C.M., 2005. Influence of high latitude ice cover on the marine Intertropical Convergence Zone. *Clim. Dyn.* 25, 477–496.
- Combouret, N., Turon, J.-L., Zahn, R., Capotondi, L., Londeix, L., Pahnke, K., 2002. Enhanced aridity and atmospheric high-pressure stability over the western Mediterranean during the North Atlantic cold events of the past 50 ky. *Geology* 30 (10), 863–866.
- Craig, H., Horibe, Y., Sowers, T., 1988. Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps. *Science* 242, 1675–1678.
- Cruz Jr., F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Dias, P.L., Viana Jr., O., 2005. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature* 434, 3–66.
- Crucifix, M., Loutre, M.-F., 2002. Transient simulations over the last interglacial period (126–115 kyr BP): feedbacks and forcing analysis. *Clim. Dyn.* 19, 417–433.
- DeMenocal, P.B., Rind, D., 1993. Sensitivity of Asian and African climate to variations in seasonal insolation, glacial ice cover, sea surface temperatures, and Asian orography. *J. Geophys. Res.* 98, 7265–7287. doi:10.1029/92JD02924.
- Dole, M., 1935. The relative atomic weight of oxygen in water and air. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 273.
- Dreyfus, G., Parrenin, F., Lemieux-Dudon, B., Durand, G., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Barnola, J.-M., Panno, L., Spahni, R., Tisserand, A., Siegenthaler, U., Leuenberger, M., 2007. Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measurements. *Clim. Past* 3, 341–353. Special issue (EPICA ice cores age scales).
- Fairbanks, R.G., Mortlock, R.A., Chiu, T.-C., Cao, L., Kaplan, A., Guilderson, T.P., Fairbanks, T.W., Bloom, A.L., 2005. Marine Radiocarbon Calibration Curve Spanning 10,000 to 50,000 Years B.P. Based on Paired  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  Dates on Pristine Corals. *Quat. Sci. Rev.* 24, 1781–1796.
- Fischer, H., Behrens, M., Bock, M., Richter, U., Schmitt, J., Loulergue, L., Chappellaz, J., Spahni, R., Blunier, T., Leuenberger, M., Stocker, T.F., 2008. Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination. *Nature* 452, 864–867.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T.F., Dahl-Jensen, D., 2004.  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  variations during the last glacial epoch: Insight into global processes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18. doi:10.1029/2003GB002122.
- Goujon, C., Barnola, J.-M., Ritz, C., 2003. Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: Application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites. *J. Geophys. Res.* 108, 4792.
- Guy, R.D., Fogel, M.L., Berry, J.A., 1993. Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. *Plant Physiol.* 101, 37–47.
- Helman, Y., Barkan, E., Eisenstadt, D., Luz, B., Kaplan, A., 2005. Fractionation of the three stable oxygen isotopes by oxygen producing and consuming reactions in photosynthetic organisms. *Plant Physiol.*, 2292–2298.
- Hendricks, M.B., Bender, M.L., Barnett, B.A., 2004. Net and gross  $\text{O}_2$  production in the southern ocean from measurements of biological  $\text{O}_2$  saturation and its triple isotope composition. *Deep Sea Res.* 51, 1541–1561.
- Hoffmann, G., Cuntz, M., Weber, C., Ciais, P., Friedlingstein, P., Heimann, M., Jouzel, J., Kaduk, J., Maier-Reimer, E., Seibt, U., Six, K., 2004. A model of the Earth's Dole effect. *Global Biogeochem. Cycles* 18. doi:10.1029/2003GB02059.
- Ivanochko, T.S., Ganeshram, R., Jung, S., Kroon, D., Brummer, G.Y., Moreton, S., 2005. Variations in tropical convection influenced rapid climate change. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 302–314.
- Jouzel, J., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Bender, M., Chappellaz, J., Genthon, C., Kotlyakov, V.M., Lipenkov, V., Lorius, C., Petit, J.R., Raynaud, D., Raisbeck, G., Ritz, C., Sowers, T., Stievenard, M., Yiou, F., Yiou, P., 1993. Extending the Vostok ice-core record of palaeoclimate to the penultimate glacial period. *Nature* 364, 407–412.
- Jouzel, J., Waelbroeck, C., Malaizé, B., Bender, M., Petit, J.R., Stievenard, M., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., King, T., Kotlyakov, V.M., Lipenkov, V., Lorius, C., Raynaud, D., Sowers, T., 1996. Climatic interpretation of the recently extended Vostok ice records. *Clim. Dyn.* 12, 513–521.
- Jouzel, J., Hoffmann, G., Parrenin, F., Waelbroeck, C., 2002. Atmospheric oxygen 18 and sea-level changes. *Quat. Sci. Rev.* 21, 1–3.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.-M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. *Science* 317, 793–797.
- Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fujii, Y., Watanabe, O., 2003. 2003. Atmospheric  $\text{CO}_2$  variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique. *Tellus* 55B, 126–137.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J.P., Matsumoto, K., Nakata, H., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Fujii, Y., Watanabe, O., 2007. Northern Hemisphere forcing of climatic cycles over the past 360,000 years implied by absolute dating of Antarctic ice cores. *Nature* 448, 912–917.
- Kiddon, J., Bender, M., Orchard, J., Caron, D., Goldman, J., Dennett, M., 1993. Isotopic fractionation of oxygen by respiring marine organisms. *Global Biogeochem. Cycles* 7, 679–694.
- Köhler, P., Joos, F., Gerber, S., Knutti, R., 2005. Simulated changes in vegetation distribution, land carbon storage, and atmospheric  $\text{CO}_2$  in response to a collapse of the North Atlantic thermohaline circulation. *Clim. Dyn.* 25, 689–708.
- Köhler, P., Fischer, H., 2006. Simulating low frequency changes in atmospheric  $\text{CO}_2$  during the last 740 000 years. *Clim. Past* 2, 57–78.
- Landais, A., Chappellaz, J., Delmotte, M., Jouzel, J., Blunier, T., Bour, C., Caillon, C., Cherrier, S., Malaizé, B., Masson-Delmotte, V., Raynaud, D., Schwander, J., Steffensen, J.P., 2003. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* 108 (D18). doi:10.1029/2002JD003147.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Raynaud, D., Johnsen, S., Leuenberger, M., Schwander, J., Minster, B., 2006. The glacial inception as recorded in the NorthGRIP Greenland ice core: timing, structure and associated abrupt temperature changes. *Clim. Dyn.* doi:10.1007/s00382-005-0063-y.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Combouret, N., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S.J., 2007a. Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over Marine Isotopic stage 4. *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 101–113.
- Landais, A., Lathiere, J., Barkan, E., Luz, B., 2007b. Reconsidering the change in global biosphere productivity between the last glacial maximum and present day from the triple oxygen isotopic composition of air trapped in ice cores. *Global Biogeochem. Cycles* 21. doi:10.1029/2006GB002739.
- Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., Levrard, B., 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron. Astrophys.* 428, 261–285.
- Lea, D.W., Pak, D.K., Peterson, L.C., Konrad, A., Hughen, A., 2003. Synchronicity of tropical and high-latitude Atlantic temperatures over the Last Glacial Termination. *Science* 301, 1361–1364.
- LeGrande, A.N., Schmidt, G.A., Shindell, D.T., Field, C.V., Miller, R.L., Koch, D.M., Faluvegi, G., Hoffmann, G., 2006. Consistent simulations of multiple proxy responses to an abrupt climate change event. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 837–842.
- Leuenberger, M., 1997. Modeling the signal transfer of seawater  $\text{d}^{18}\text{O}$  to the  $\text{d}^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen using a diagnostic box model for the terrestrial and marine biosphere. *J. Geophys. Res.* 102 (C12), 26841–26850.
- Lisiecki, L.E., Raymo, M.E., 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\text{d}^{18}\text{O}$  records. *Paleoceanography* 20. doi:10.1029/2004PA001071.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T.F., Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric  $\text{CH}_4$  over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383–386.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* 453, 379–382.
- Luz, B., Barkan, E., Sagi, Y., Yacobi, Y.Z., 2002. Evaluation of community respiratory mechanisms with oxygen isotopes: a case study in Lake Kinneret. *Limnol. Oceanogr.* 47, 33–42.
- Magri, D., 1994. Late-quaternary changes of plant biomass as recorded by pollen-stratigraphical data: a discussion of the problem at Valle di Castiglione, Italy. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 81, 313–325.
- Malaizé, B., Paillard, D., Jouzel, J., Raynaud, D., 1999. The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles. *J. Geophys. Res.* 104 (D12), 14,199–14,208.
- Malaizé, B., Joly, C., Venec-Peyre, M.T., Bassinot, F., Caillon, N., Charlier, K., 2006. Phase lag between intertropical convergence zone migration and subtropical monsoons onset over northwestern Indian ocean during marine isotopic substage 6.5 (MIS 6.5). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7, Q12N08.
- Masson, V., Braconnot, P., Cheddadi, R., Jouzel, J., Marchal, O., de Noblet, N., 2000. Simulation of intense monsoons under glacial conditions. *Geophys. Res. Lett.* 27 (13), 1747–1750.
- Paillard, D., Labeyrie, L., Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series analysis. *Eos Trans. AGU* 77 (39), 379.
- Parrenin, F., Barnola, J.-M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J.-R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J.P., Svensson, A., Udisti, R., Waelbroeck, C., Wolff, E.W., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core. *Clim. Past* 3, 485–497.
- Pepin, L., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Loutre, M.-F., 2001. Hemispheric roles of climate forcings during glacial-interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments. *J. Geophys. Res.* 106 (D23), 31,885–31,892.
- Petit, J.-R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436.
- Prell, W.L., Kutzbach, J.E., 2000. Monsoon variability over the past 150,000 Years. *J. Geophys. Res.* 92 (D7), 8411–8425.
- Raymo, M.E., Lisiecki, L.E., Nisanoglu, K.H., 2006. Plio-Pleistocene ice volume, Antarctic climate, and the global  $\delta^{18}\text{O}$  record. *Science* 313, 492–495.



- Rohling, E.J., Bigg, G.R., 1998. Paleosalinity and  $\delta^{18}\text{O}$ : a critical assessment. *J. Geophys. Res.* 103 (C1), 1307–1318.
- Roucoux, K.H., Shackleton, N.J., de Abreu, L., Schönfeld, J., Tzedakis, C., 2001. Combined marine proxy and pollen analyses reveal rapid vegetation response to North Atlantic millennial-scale climate oscillations. *Quat. Res.* 56, 128–132.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., Gouffanti, R., 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., MacKenzie, J., Savin, S. (Eds.), *Climate Change in Continental Isotopic Records*. AGU, Washington, D.C., pp. 1–37.
- Ruddiman, W.F., Raymo, M.E., 2003. A methane-based time scale for Vostok ice. *Quat. Sci. Rev.* 22, 141–155.
- Ruth, U., Barnola, J.-M., Beer, J., Bigler, M., Blunier, T., Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F., Wolff, E., 2007. EDML1: a chronology for the EDML ice core, Antarctica, over the last 150,000 years. *Clim. Past* 3, 475–484.
- Sanchez-Goni, M.-F., Landais, A., Fletcher, W., Naughton, F., Desprat, S., Duprat, J., 2008. Contrasting impacts of Dansgaard-Oeschger events over a western European latitudinal transect modulated by orbital parameters. *Quat. Sci. Rev.* 27, 1136–1151.
- Schmidt, G.A., Shindell, D.T., Harder, S., 2004. A note on the relationship between ice core methane concentrations and insolation. *Geophys. Res. Lett.* 31. doi:10.1029/2004GL021083.
- Schmittner, A., 2005. Decline of the marine ecosystem caused by a reduction in the Atlantic overturning circulation. *Nature* 434, 628–633.
- Scholz, M., Knorr, W., Heimann, M., 2003. Modelling terrestrial vegetation dynamics and carbon cycling for an abrupt climatic change event. *The Holocene* 13 (3), 327–333.
- Schwander, J., 1989. The transformation of snow to ice and the occlusion of gases. In: Oeschger, H., Langway Jr., C.C. (Eds.), *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*. John Wiley, New York, pp. 53–67.
- Severinghaus, J.P., Grachev, A., Battle, M., 2001. Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients. *G3 Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 Paper number 2000GC000146.
- Shackleton, N.J., 2000. The 100,000-year ice-age cycle identified and found to lag temperature, carbon dioxide, and orbital eccentricity. *Science* 289, 1897–1902.
- Shindell, D.T., Walter, B.P., Faluvegi, B.P., 2004. Impacts of climate change on methane emissions from wetlands. *Geophys. Res. Lett.* 31. doi:10.1029/2004GL021009.
- Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005. Stable carbon cycle-climate relationship during the Late Pleistocene. *Science* 310, 1313–1317.
- Skinner, L.C., Shackleton, N.J., Elderfield, H., 2003. Millennial-scale variability of deep-water temperature and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{dw}}$  indicating deep-water source variations in the Northeast Atlantic, 0–34 cal. ka BP. *G3 Geochemistry Geophysics Geosystems* 4. doi:10.1029/2003GC000585.
- Smith, L.C., MacDonald, G.M., Velichko, A.A., Beilman, D.W., Borisova, O.K., Frey, K.E., Kremenetski, K.V., Sheng, Y., 2004. Siberian peatlands a net carbon sink and global methane source since the early Holocene. *Science* 303, 353–356.
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., Orchardo, J., 1991. The  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{O}_2$  from air inclusions in the Vostok ice core: timing of  $\text{CO}_2$  and ice volume change during the penultimate deglaciation. *Paleoceanography* 6, 679–696.
- Sowers, T., Bender, M., Labeyrie, L., Martinson, D., Jouzel, J., Raynaud, D., Pichon, J., Korotkevich, Y., 1993. A 135,000-year Vostok-SPECMAP common temporal framework. *Paleoceanography* 8, 737–766.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T.F., Loulergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005. Atmospheric methane and nitrous oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores. *Science* 310, 1317–1321.
- Stott, L., Timmermann, A., Thunell, R., 2007. Southern hemisphere and deep-sea warming led deglacial atmospheric  $\text{CO}_2$  rise and tropical warming. *Science* 318, 435–438.
- Suwa, M., Bender, M.L., 2008.  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratios of occluded air in the GISP2 ice core. *J. Geophys. Res.* 113. doi:10.1029/2007JD009589.
- Thompson, W.G., Goldstein, S.L., 2005. Open-system coral ages reveal persistent suborbital sea-level cycles. *Science* 308, 401–404.
- Tisserand, A., Malaizé, B., Jullien, E., Zaragosi, S., Charlier, K., Grousset, F., 2009. African monsoon enhancement during the penultimate glacial period (MIS 6.5–170 ka) and its atmospheric impact. *Paleoceanography* 24, PA 2220. doi:10.1029/2008PA001630.
- Tuenter, E., Weber, S.L., Hilgen, F.J., Lourens, L.J., 2003. The response of the African summer monsoon to remote and local forcing due to precession and obliquity. *Global Planet. Change* 36, 219–235.
- Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J.-C., McManus, J.F., Lambeck, K., Balbon, E., Labracherie, M., 2002. Sea level and deep temperature changes derived from benthic foraminiferal benthic records. *Quat. Sci. Rev.* 21, 295–306.
- Waelbroeck, C., Franck, N., Jouzel, J., Parrenin, F., Masson-Delmotte, V., Genty, D., 2008. Transferring absolute dating of the Last Interglacial sea level high stand to marine and ice core records. *Earth Planet. Sci. Lett.* 265, 183–194.
- Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.-C., Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* 94, 2345–2348.
- Wang, X., Auler, A.S., Edwards, R.L., Cheng, H., Ito, E., Wang, Y., Kong, X., Solheid, M., 2007. Millennial-scale precipitation changes in southern Brazil over the past 90,000 years. *Geophys. Res. Lett.* 34, L23701. doi:10.1029/2007GL031149.
- Wang, Y., Cheng, H., Edwards, R.L., Kong, X., Shao, X., Chen, S., Wu, J., Jiang, X., Wang, X., An, Z., 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature* 451, 1090–1093.
- Wu, N.Q., Chen, X.Y., Rousseau, D.D., Li, F.L., Pei, Y.P., Wu, B., 2007. Climatic conditions recorded by terrestrial mollusk assemblages in the Chinese Loess Plateau during marine Oxygen Isotope stages 12–10. *Quat. Sci. Rev.* 26, 1884–1896.
- Yakir, D., 1997. Oxygen-18 of leaf water: a crossroad for plant-associated isotopic signals. In: Griffith, H. (Ed.), *Stable Isotopes and the Integration of Biological, Ecological and Geochemical Processes*. Bios, Oxford, pp. 147–168.
- Yin, Q.Z., Guo, Z.T., 2008. Strong summer monsoon during the cool MIS-13. *Clim. Past* 4, 29–34.
- Yokoyama, Y., Lambeck, K., DeDeckker, P., Johnston, P., Fifield, L.K., 2000. Timing of the Last Glacial maximum from observed sea-level minima. *Nature* 406, 713–716.
- Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R.L., Dykoski, C.A., Kelly, M.J., Zhang, M., Qing, J., Lin, Y., Wang, Y., Wu, J., Dorale, J.A., An, Z., Cai, Y., 2004. Timing, duration, and transitions of the last Interglacial Asian monsoon. *Science* 304, 575–578.

### Annexe 3. Isotopic measurements on the NEEM firn air

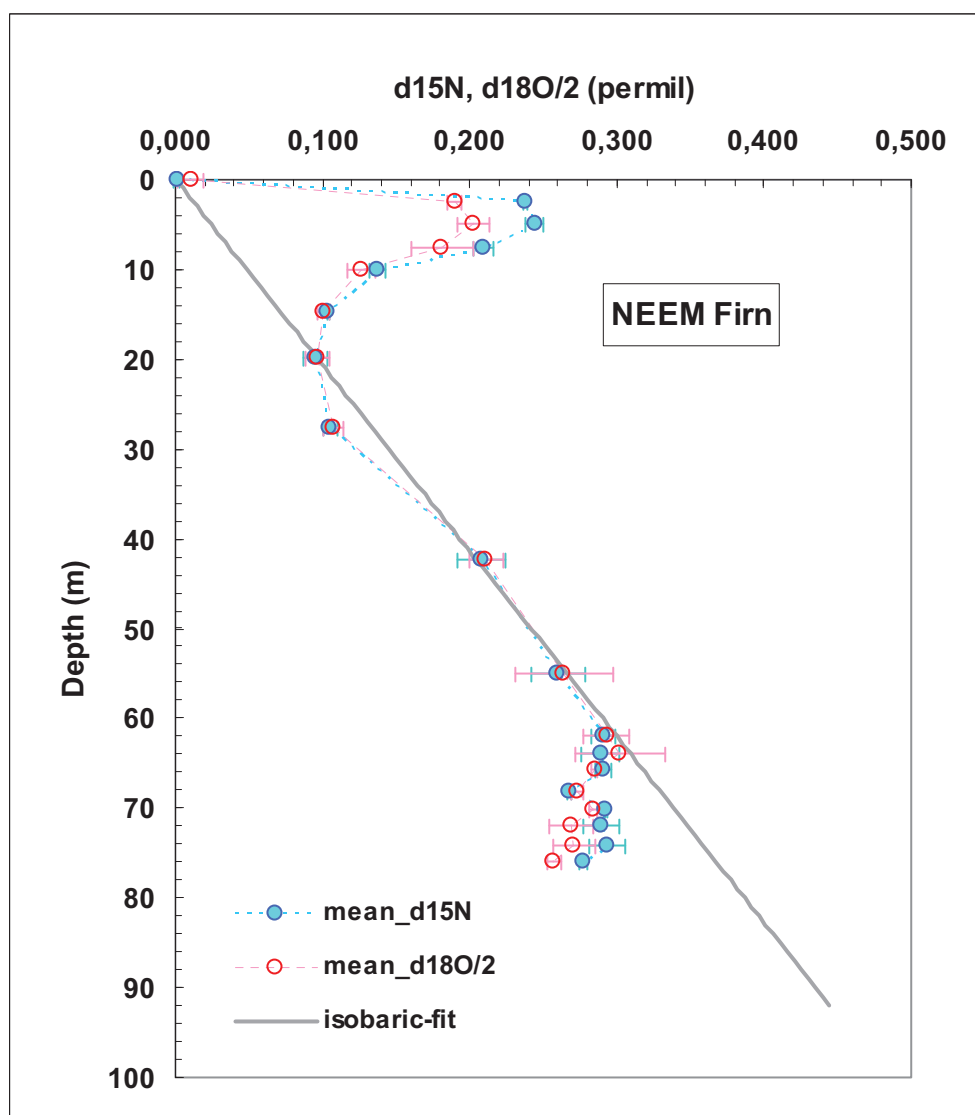


Figure A-1: Isotopic composition of NEEM firn air ( $\delta^{15}\text{N}$ , blue;  $\delta^{18}\text{O}/2$ , pink) and the theoretical barometric line (equation E.III.11).





**Annexe 4. CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> variations in and just below the bubble-clathrate transformation zone of Antarctic ice cores (Lüthi et al., 2010)**

**CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> variations in and just below the bubble-clathrate transformation zone of Antarctic ice cores**

D. Lüthi, B. Bereiter, B. Stauffer, R. Winkler, J. Schwander, P. Kindler, M. Leuenberger, S. Kipfstuhl, E. Capron, A. Landais, H. Fischer and T. F. Stocker

*Earth and Planetary Science Letters*, 297, 226-233, 2010

**Abstract:**

CO<sub>2</sub> measurements on the EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) DML ice core in depth levels just below the bubble ice – clathrate ice transformation zone (> 1230 m depth) have been performed. These reveal variations of up to 25 ppmv around the mean atmospheric concentration within centimetres, corresponding to a snow deposition interval of a few years. Similar results are found at corresponding depth regions of the Dome C and the Talos Dome ice cores. Since we can exclude all hitherto known processes altering the concentration of CO<sub>2</sub> in ice cores, we present a hypothesis about spatial fractionation of air components related to a stratigraphic clathrate formation followed by diffusion processes from bubbles to clathrates. This hypothesis is supported by optical line scan observations and by O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> measurements at the same depth where strong CO<sub>2</sub> variations are detected. Below the clathrate formation zone this small-scale fractionation process is slowly smoothed out by diffusion regaining the initial mean atmospheric concentration. Although this process acting in the clathrate formation zone compromises the representativeness of a single CO<sub>2</sub> measurement on small ice samples, it does not affect the mean atmospheric CO<sub>2</sub> concentration if CO<sub>2</sub> values are averaged over a sufficiently long depth scale (> 10 cm).





Contents lists available at ScienceDirect

## Earth and Planetary Science Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/epsl](http://www.elsevier.com/locate/epsl)CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> variations in and just below the bubble–clathrate transformation zone of Antarctic ice cores

Dieter Lüthi<sup>a,b,\*</sup>, Bernhard Bereiter<sup>a,b</sup>, Bernhard Stauffer<sup>a,b</sup>, Renato Winkler<sup>a,b</sup>, Jakob Schwander<sup>a,b</sup>, Philippe Kindler<sup>a,b</sup>, Markus Leuenberger<sup>a,b</sup>, Sepp Kipfstuhl<sup>c</sup>, Emilie Capron<sup>d</sup>, Amaelle Landais<sup>d</sup>, Hubertus Fischer<sup>a,b</sup>, Thomas F. Stocker<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>b</sup> Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Switzerland

<sup>c</sup> Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research (AWI), Columbusstrasse, D-27568 Bremerhaven, Germany

<sup>d</sup> Institut Pierre Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-University Versailles-Saint Quentin, CE Saclay, Orme des Merisiers, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 5 November 2009

Received in revised form 10 June 2010

Accepted 11 June 2010

Available online 24 July 2010

Editor: P. DeMenocal

## Keywords:

CO<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio

ice core

fractionation process

EPICA

bubble–clathrate transformation

## ABSTRACT

CO<sub>2</sub> measurements on the EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) DML ice core in depth levels just below the bubble ice–clathrate ice transformation zone (1230–2240 m depth) were performed. In the youngest part (1230–1600 m), they reveal variations of up to 25 ppmv around the mean atmospheric concentration within centimetres, corresponding to a snow deposition interval of a few years. Similar results are found at corresponding depth regions of the Dome C and the Talos Dome ice cores. Since we can exclude all hitherto known processes altering the concentration of CO<sub>2</sub> in ice cores, we present a hypothesis about spatial fractionation of air components related to episodically increasing clathrate formation followed by diffusion processes from bubbles to clathrates. This hypothesis is supported by optical line-scan observations and by O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> measurements at the same depth where strong CO<sub>2</sub> variations are detected. Below the clathrate formation zone, this small-scale fractionation process is slowly smoothed out, most likely by diffusion, regaining the initial mean atmospheric concentration. Although this process compromises the representativeness of a single CO<sub>2</sub> measurement on small ice samples in the clathrate formation zone of an ice core, it does not affect the mean atmospheric CO<sub>2</sub> concentration if CO<sub>2</sub> values are averaged over a sufficiently long depth scale (>10 cm in case of the EPICA DML ice core).

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Air inclusions in polar ice cores represent the only direct archive to reconstruct atmospheric records of CO<sub>2</sub> and other greenhouse gas concentrations over the last up to 800 000 yr (Louergue et al., 2008; Lüthi et al., 2008; Schilt et al., 2010). However, on the way from the surface to the bottom of the ice (down to 3600 m depth), the air is exposed to numerous processes, such as convection in the upper few meters (Colbeck, 1989), diffusion in the firn down to the bubble close-off depth of about 70 to 100 m (Sowers et al., 1989), and transformation of bubbles to clathrates. The latter occurs over a depth range of several hundred meters somewhere between 500 and 1700 m depending on the temperature and the accumulation rate at the specific site (Miller, 1969; Shoji and Langway, 1982). During these processes the main air components can be affected by a number of

\* Corresponding author. Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland. Tel.: +41 31 631 44 66; fax: +41 31 631 87 42.

E-mail address: [luethi@climate.unibe.ch](mailto:luethi@climate.unibe.ch) (D. Lüthi).

natural effects, i.e. a fractionation of the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio at bubble close-off (Huber et al., 2005; Severinghaus and Battle, 2006), a production of additional CO<sub>2</sub> by chemical reactions in Greenland ice cores (Anklin et al., 1995; Smith et al., 1997; Tschumi and Stauffer, 2000), a potential change of the entrapped atmospheric information due to meltlayers (Neftel et al., 1983; Ahn et al., 2008), biological production (Campen et al., 2003; Souchez et al., 2006), or stratigraphic disturbances near the bedrock (Landais et al., 2004; Raynaud et al., 2005; Jouzel et al., 2007). Changes in the ice and the entrapped air may also occur during ice core recovery and storage (Bender et al., 1995; Ikeda-Fukazawa et al., 2005; Suwa and Bender, 2008; Bereiter et al., 2009).

In case of CO<sub>2</sub>, however, it has been demonstrated by a large number of independent and overlapping studies from different Antarctic ice cores and firn gas sampling programs that the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration is hardly affected by most of these processes in Antarctic ice (Battle et al., 1996; Petit et al., 1999; Indermühle et al., 2000; Monnin et al., 2001; Kawamura et al., 2003; Siegenthaler et al., 2005b; Meure et al., 2006; Ahn and Brook, 2008; Lüthi et al., 2008). Exceptions are meltlayers (Neftel et al., 1983; Ahn

et al., 2008) and the out-gassing during storage (Bereiter et al., 2009), the latter affecting only the outer millimetres of the ice core. The first effect is easily detected due to unrealistically high concentrations in meltlayers, the second can either be avoided by storing the ice at temperatures below  $-50^{\circ}\text{C}$  or be excluded by removing the outermost millimetres of the core during sample preparation (Bereiter et al., 2009). Here we present new  $\text{CO}_2$  measurements on ice from the bubble–clathrate transformation zone (BCTZ) of the EPICA Dome C ice core (EDC, mean annual surface temperature:  $-54.5^{\circ}\text{C}$ , mean annual accumulation rate:  $25\text{ kg/m}^2\text{ yr}$ ) (EPICA Community Members, 2004) and on the shallowest part of the pure clathrate ice of the EPICA ice core from Dronning Maud Land (EDML,  $-44.6^{\circ}\text{C}$ ,  $64\text{ kg/m}^2\text{ yr}$ ) (EPICA Community Members, 2006), which show a previously unrecognized process causing additional centimetre-scale scatter in the  $\text{CO}_2$  concentration in ice cores around the mean atmospheric composition.

## 2. Methods

### 2.1. $\text{CO}_2$ : Dry extraction with steel needle crusher

An ice sample of 7–8 g is cut with a bandsaw in a cold room at  $-16^{\circ}\text{C}$ . The sample is placed in the sample vessel ( $-33^{\circ}\text{C}$ ) while the inner surfaces are flushed by  $\text{N}_2$  to avoid air intrusion. The vessel is evacuated for several minutes. Immediately after the ice is crushed by a magnetically coupled steel needle stamp, the vessel is connected to a cold trap for 5 min for releasing the air from the inclusions. Afterwards, the air is expanded to a measuring cell and analyzed by laser absorption spectroscopy. The size of the sample allows two independent  $\text{CO}_2$  measurements at the same depth. Thereby, the maximum depth resolution is limited to 2.5 cm. The analytical precision of the dry extraction system is 1.5 ppmv (1 standard deviation).

### 2.2. $\text{CO}_2$ : Sublimation

A cylindrical ice sample with 4 cm in diameter and 4.5 cm length (about 40 g) is placed in a glass vessel and evacuated for 60 min. The ice sample is irradiated by a 68 W  $\text{CO}_2$  laser (wave length:  $10.6\text{ }\mu\text{m}$ ) for 30 min. Thereby, the middle 2.5 cm of the depth interval of the ice sample is sublimated (about one fourth of the ice sample). The water vapour is continuously trapped by two cold traps ( $-70^{\circ}\text{C}$  and  $-115^{\circ}\text{C}$ ). The extracted air is frozen in a steel cold finger on a cold head. After several hours of resting, the defrosted air is expanded and analyzed by laser absorption spectroscopy. The analytical precision of the sublimation extraction system is 2.2 ppmv (1 standard deviation).

### 2.3. $\text{O}_2/\text{N}_2$ : Continuous melting technique

An ice bar of 40–45 cm in length with a square area of  $2\times 2\text{ cm}$  is continuously melted on a melting device (3 cm/min). The produced water–air-mixture is permanently drained off by a pump and the water is degassed with a gas permeable hydrophobic membrane. Water vapour and  $\text{CO}_2$  are removed from the gaseous phase using a Nafion drying column and a liquid nitrogen cold trap before the sample is injected via an open split into an isotope ratio mass spectrometer (IRMS). The elemental and isotopic ratios of the major air components are measured simultaneously by 8 Faraday cups ( $m/z = 28, 29, 32, 33, 34, 36, 40$  and  $44$ ) (Huber et al., 2005). The following corrections are applied to the data: Background correction, signal intensity imbalance effect, chemical slope correction and drift correction. The analytical precision of the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratios is on the order of 12‰ in bubble–clathrate ice for 1 cm averages but less than 8‰ for 15 cm averages (Huber and Leuenberger, 2004). Note, that this analytical scatter cannot explain the systematic variations seen in Fig. 2.

### 2.4. $\text{O}_2/\text{N}_2$ : Melt–refreeze technique

The ice sample is prepared in a cold room at  $-25^{\circ}\text{C}$ . 5 mm are removed from the surface with a band saw. The sample is then placed in a glass vessel immersed in a  $-20^{\circ}\text{C}$  ethanol bath and connected to an extraction line via a gold covered copper o-ring. After evacuation of the ambient air for 40 min, the vessel is isolated and the ethanol bath removed. Once the melting is completed, the ice is slowly refrozen with liquid nitrogen and the air is trapped in a stainless steel tube immersed in liquid He at  $-270^{\circ}\text{C}$ . The sample in the dip tube is allowed to homogenize at room temperature for 40 min before mass spectrometric analysis (see Landais et al. (2003) for details on the analytical procedure). Isotopic and elemental ratios are measured on a dual inlet Delta V mass spectrometer (Thermo) which permits simultaneous measurements of masses 32 and 28. Results are reported with respect to atmospheric air after corrections for pressure imbalance and chemical interferences of  $\text{CO}_2$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  (Landais et al., 2003; Severinghaus et al., 2001).

## 3. Measurements

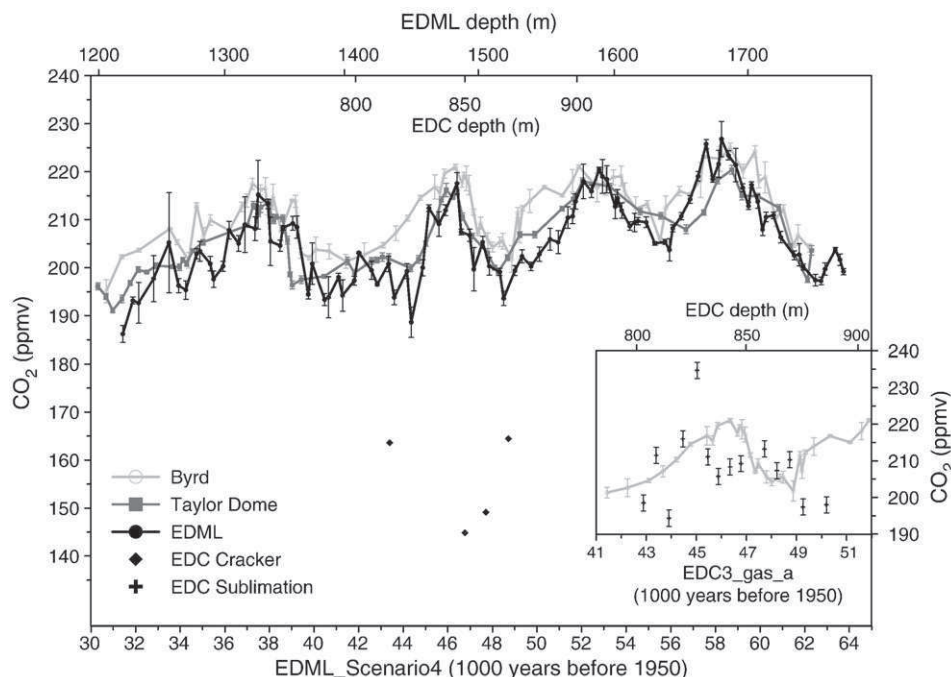
### 3.1. $\text{CO}_2$ measurements in the bubble–clathrate transformation zone

Measurements on Vostok ice in the bubble–clathrate transformation zone (BCTZ: Interval of an ice core between the depth levels where the first clathrate and the last original bubble, respectively, are detected in microscopic investigations; Vostok: 500–1250 m corresponding to the time interval between  $\sim 20$  to  $\sim 85\text{ kyr BP}$ ) on gas extracted at the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement in Grenoble with a ball crusher on much larger samples than used in our dry extraction described above (sample weight: 40 g) show  $\text{CO}_2$  concentrations in the range of 190 to 240 ppmv (Petit et al., 1999). These variations are fairly in line with  $\text{CO}_2$  concentrations observed in Taylor Dome (pure bubble ice) (Indermühle et al., 2000) and Byrd ice (originally pure clathrate ice) (Ahn and Brook, 2007; Ahn et al., 2008). Investigations in the BCTZ of the EDC ice core at the University of Bern showed instead strongly depleted concentrations (up to 70 ppmv) using the routine dry extraction technique (black diamonds in Fig. 1; measurement procedure is described in paragraph 2.1). Stauffer and Tschumi (2000) explain these observations with a combination of an enrichment of  $\text{CO}_2$  in clathrates due to diffusion processes during the transformation from bubbles to clathrates connected with a lower probability of extracting air from clathrates compared to bubbles using the routine extraction technique at Bern (extraction efficiency of pure clathrate ice:  $\sim 50\%$ ; pure bubble ice:  $\sim 70\%$ ).

In order to investigate the hypothesis of Stauffer and Tschumi (2000) in more detail, we measured a sequence in the BCTZ of the EDC ice core (800–900 m corresponding to 43–50 kyr BP) using the sublimation technique. In contrast to the routine dry extraction technique, this provided significantly higher values. But, although the sublimation device is assumed to have an extraction efficiency of 100% for both pure bubble and pure clathrate ice, the  $\text{CO}_2$  variations found in the Taylor Dome (Indermühle et al., 2000) or Byrd (Ahn and Brook, 2008) ice cores could not be reproduced (inset in Fig. 1). Measurements of neighbouring samples ( $\Delta\text{depth} = 4.5\text{ cm}$ ) in the depth interval between 847.0 and 847.3 m revealed concentration differences of up to 35 ppmv (Fig. 2a) with deviations from the Byrd record to both lower and higher values.

### 3.2. $\text{CO}_2$ measurements just below the BCTZ

Measurements using the routine cracking technique on the shallowest part of the pure clathrate zone of the EDML ice core (1230–1780 m) covering the period between 30 and 65 kyr BP are shown in Fig. 1. In comparison to previous results from Taylor Dome



**Fig. 1.** New EDML and EDC  $\text{CO}_2$  measurements:  $\text{CO}_2$  concentrations measured on EDML ice using dry extraction (black full circles; Mean value of 4–24 independent measurements on neighbouring samples) compared with  $\text{CO}_2$  concentrations measured on the Taylor Dome (dark grey squares; [Indermühle et al., 2000](#)) and Byrd ice cores (light grey circles; [Ahn and Brook, 2008](#)). The Byrd and Taylor Dome age scale are synchronized on the EDML\_Scenario4 timescale ([Loulergue et al., 2007](#)) with the help of the  $\text{CH}_4$  data. The error bars indicate  $1\sigma$  of the mean. Black diamonds are dry extraction measurements on samples from the bubble-clathrate transformation zone (BCTZ) of the EDC ice core. The inset shows  $\text{CO}_2$  concentration on samples from the BCTZ of the EDC ice core obtained by sublimation (black crosses;  $\sigma = 2.2$  ppmv and corresponds to the standard deviation of single crystal test measurements) compared to the Byrd  $\text{CO}_2$  record (light grey circles; [Ahn and Brook, 2007](#)). EDC results are plotted on the EDC3\_gas\_a age scale ([Loulergue et al., 2007](#)), Byrd results on the EDML\_Scenario4 age scale. Both gas age scales agree with each other within  $\pm 100$  yr for this time interval.

([Indermühle et al., 2000](#)) and Byrd ([Ahn and Brook, 2007](#); [Ahn and Brook, 2008](#)), they reproduce the peak-to-peak variations of 15 to 20 ppmv related to the larger Antarctic Isotope Maxima ([EPICA Community Members, 2006](#)), but indicate additional short-term  $\text{CO}_2$  variations of about 5–10 ppmv in the younger part of the record (especially between 40 and 45 kyr BP; [Fig. 1](#)).

These apparently fast  $\text{CO}_2$  changes are the result of concentration differences between neighbouring samples ( $\Delta\text{depth} = 2.5$  cm corresponding to  $\sim 1$  yr) of up to 25 ppmv with deviations from the expected  $\text{CO}_2$  concentration to lower and higher values ([Fig. 2b–f](#)). This is three orders of magnitude higher than the maximum possible rate of change in low accumulation ice cores ([Schwander, 1989](#)) and well above the measurement uncertainty of  $\pm 1.5$  ppmv. Similar observations are made in the upper part of the pure clathrate sections of the EDC and the Talos Dome (mean annual surface temperature:  $-41^\circ\text{C}$ , mean annual accumulation rate:  $80\text{ kg/m}^2\text{ a}$ ) ice cores. These variations on a centimetre scale are found to decrease with depth, approaching the analytical uncertainty around 1600 m in the EPICA cores (corresponding gas age: EDC:  $\sim 120$  kyr BP; EDML:  $\sim 53$  kyr BP) and around 1100 m in Talos Dome ( $\sim 42$  kyr BP), respectively ([Fig. 3](#)).

#### 4. Possible explanation of the centimetre-scale $\text{CO}_2$ variations

##### 4.1. Artefacts

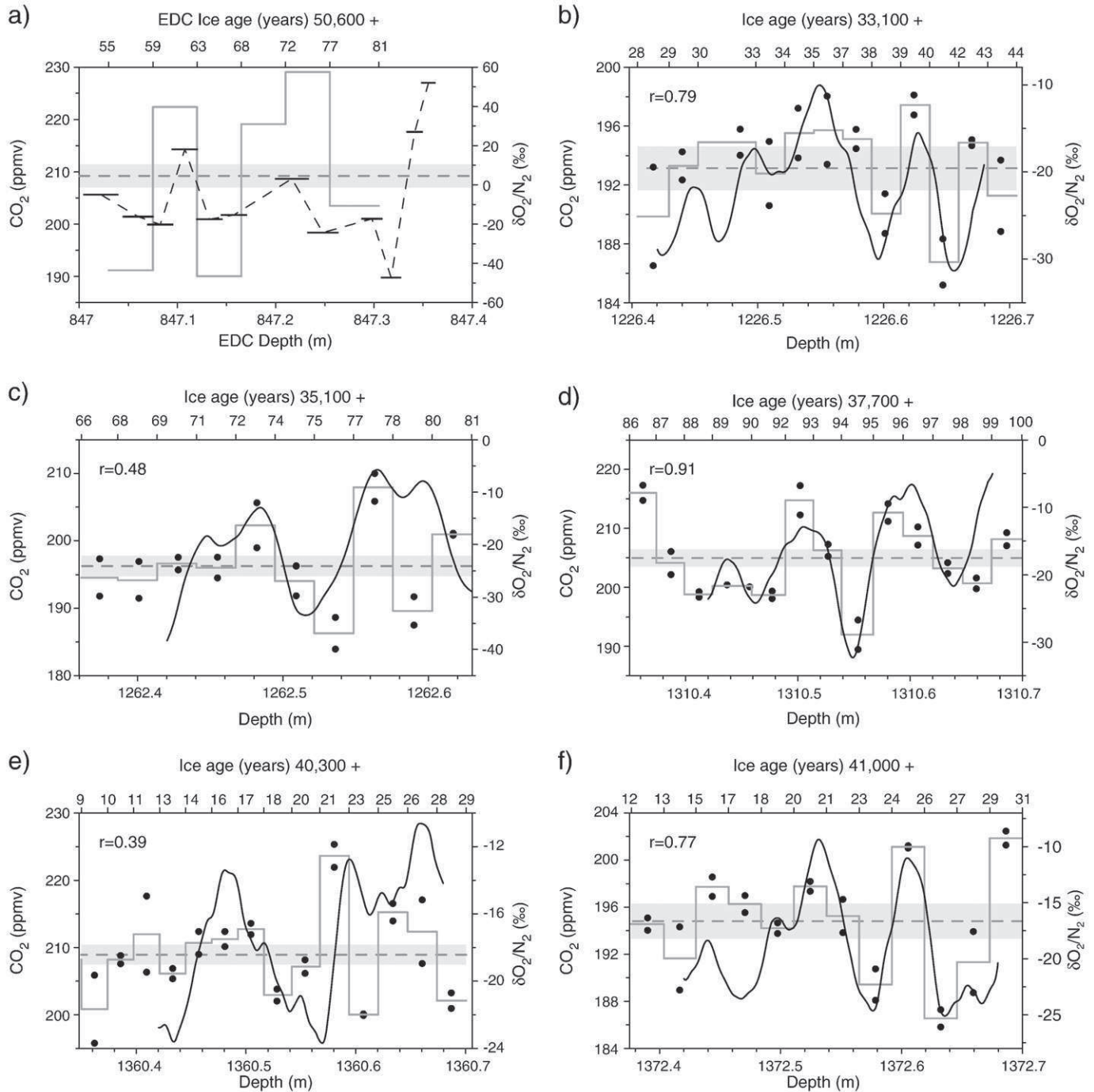
There are several processes which may alter the  $\text{CO}_2$  concentration measured in ice cores: Chemical reactions, selective degassing during storage and laboratory artefacts. The first can be excluded for two reasons: First, the variations are detected in three different ice cores with different amounts of impurities, and second,  $\text{CO}_2$  alteration in Antarctic ice cores related to chemical reactions are estimated to be only on the order of several ppmv in worst case scenarios ([Anklin et al.,](#)

1995). These authors estimated a maximum possible  $\text{CO}_2$  production of i) about 7 and 5 ppmv by oxidation of organic material and formaldehyde, respectively, based on the amount of organic acids and formaldehyde found in Antarctic ice cores, and ii) about 6 ppmv related to acid-carbonate reactions estimated from the amount of  $\text{Ca}^{2+}$  available as a first order estimate for the carbonate concentration in Antarctic ice cores. In total, chemical reactions in ice cores are not able to produce  $\text{CO}_2$  variations of up to 30 ppmv on centimetre scale in Antarctic ice cores ([Fig. 2a](#)). In fact, no such variations are found in bubble ice from the Holocene or the LGM for Antarctic ice cores ([Monnin et al., 2001](#); [Siegenthaler et al., 2005a](#)).

Previous  $\text{CO}_2$  measurement series by [Siegenthaler et al. \(2005b\)](#) and [Lüthi et al. \(2008\)](#) on EDC ice from the depth interval between 2700 and 3200 m do not show any  $\text{CO}_2$  differences between neighbouring samples exceeding the analytical uncertainty ( $\pm 1.5$  ppmv) although the ice has been stored under conditions identical to the present study. Furthermore, recently performed  $\text{CO}_2$  measurements on the Byrd ice core ([Ahn and Brook, 2007](#); [Ahn and Brook, 2008](#)), which has been stored for more than 37 yr at  $-25^\circ\text{C}$ , reproduce concentration variations found in ice cores drilled more recently (Taylor Dome and EDML) within the measurement uncertainties. Accordingly, we exclude alteration of the  $\text{CO}_2$  concentration by selective degassing during storage as a reason for the short-term variations.

Finally, the samples have been measured in random order. If the  $\text{CO}_2$  variations on centimetre scale were the result of accidental deviations from the measurement protocol, different concentrations also in samples from identical depths would be expected. Since two samples from identical depths are in agreement within the measurement uncertainty in 95% of the cases, we can exclude systematic errors related to the analysis as the origin of the observed  $\text{CO}_2$  changes in our  $\text{CO}_2$  data records.





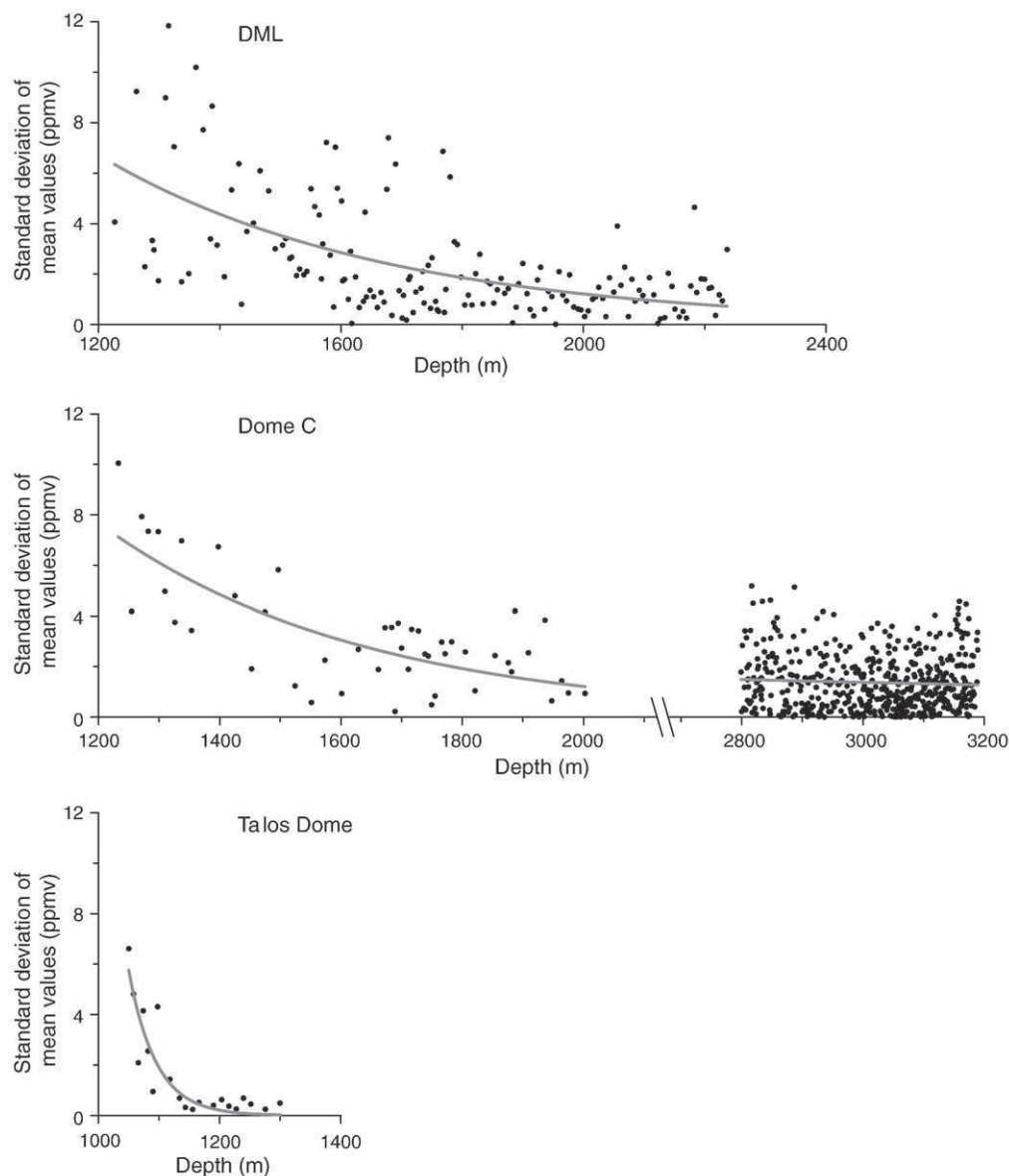
**Fig. 2.** Comparison between  $O_2/N_2$  and  $CO_2$ : a):  $CO_2$  sublimation results (grey step line) and  $O_2/N_2$  measurements (black horizontal bars connected by the dashed black line; discrete melt extraction, LSCE) on EDC ice in the BCTZ. The grey dashed line shows the mean  $CO_2$  concentration of all measurements over the  $\sim 0.3$  m depth interval and the grey area indicates the analytical uncertainty of the sublimation device ( $\sigma = 2.2$  ppmv). Deviations of the  $O_2/N_2$  ratios are given as per mille deviations of the ratio of present atmospheric air. b–f): Comparison of  $CO_2$  dry extraction measurements (grey step line) and  $O_2/N_2$  measurements (black continuous line; continuous melting system, University of Bern) on EDML ice just below the BCTZ. The black dots are individual  $CO_2$  measurements. The grey step line represents the mean values of two samples from the same depth. The grey dashed line shows the mean  $CO_2$  concentration of all measurements over the  $\sim 0.3$  m depth interval and the grey area indicates the analytical uncertainty ( $\sigma = 1.5$  ppmv). Deviations of the  $O_2/N_2$  ratios are given as per mille deviations of the ratio of present atmospheric air.

#### 4.2. Possible mechanism associated with the clathrate formation

Since  $CO_2$  measurements on ice from above the BCTZ (pure bubble ice) show excellent results for Taylor Dome (Indermühle et al., 2000), EDC (Monnin et al., 2001) and for EDML (Siegenthaler et al., 2005a), a possible explanation for the observed  $CO_2$  variations on centimetre scale must be found in the transformation of bubbles to clathrates. Bubbles are observed to transform to clathrates within a depth

interval of several hundred meters. The transformation starts at depths where the pressure within bubbles (to first order corresponding to the hydrostatic pressure) exceeds the dissociation pressure of the entrapped air components (Miller, 1969; Shoji and Langway, 1982). During this transformation, some gas molecules are preferentially taken up in the clathrate phase. Kobashi et al. (2008) showed that  $Ar/N_2$  was uniformly enriched within the BCTZ, because of preferential gas loss during core recovery from the bubble phase in





**Fig. 3.** CO<sub>2</sub> variations on centimetre scale decreasing with depth: Standard deviation of the mean values of the two samples from identical depth as a representation for the short-term variations within neighbouring samples from the shallowest part of the pure clathrate ice zone of EDML, EDC and Talos Dome compared with the standard deviations of the mean values of the two samples from identical depths of the long-term EDC CO<sub>2</sub> records of Lüthi et al. (2008) and Siegenthaler et al. (2005b). Grey lines indicate exponential fits.

combination with a preferential uptake of Ar in the clathrate phase. Ikeda et al. (1999) and Ikeda-Fukazawa et al. (2001) have measured the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios within the two forms of inclusions over the BCTZ of the Vostok and the Dome Fuji ice core. In case of bubbles, they have detected a trend from atmospheric values at the top (~600 m) to strongly depleted ratios at the bottom of the transformation zone (~1200 m). In case of clathrates, they have found maximum O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios around 700 m decreasing with depth. The atmospheric ratio is reached at the end of the BCTZ. Thereby, they assumed diffusion of air from bubbles to clathrates and a fractionation of the air composition within the two forms of inclusions due to different permeation coefficients and dissociation pressures of O<sub>2</sub> compared to N<sub>2</sub> through the ice matrix.

There is still insufficient quantitative knowledge about the permeation coefficients and the dissociation pressures of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in the ice. The results for the permeation coefficients are based on different approaches (molecular dynamic modelling in pure mono-crystalline ice versus empirical fitting of a gas permeation model to observed O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios in the Vostok ice core) and differ over several

orders of magnitudes (Ikeda-Fukazawa et al., 2001; Salamatin et al., 2001; Ikeda-Fukazawa et al., 2005). Nevertheless, we adopt the concept of different permeation coefficients used as an explanation of the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> fractionation and extend it to a fractionation of CO<sub>2</sub>. To explain our observation of the strong CO<sub>2</sub> variations on a centimetre scale, we postulate that the ratio between clathrates and bubbles is not steadily increasing, but shows a millimetre- to centimetre-scale layering, leading to a flux of CO<sub>2</sub> from layers with lower to layers with higher clathrate-to-bubble ratios. Such a bubble-clathrate layering may be related to small-scale variations in the grain size or in the amount of chemical and particulate components in the ice and can be directly observed under the microscope (see below). The data of chemical compounds and the observations of grain sizes, however, are not conclusive. This leaves space for speculations and hence, more specific investigations are needed to shed light on the reasons for the bubble-to-clathrate conversion.

With increasing depth, the formation of clathrates becomes completed resulting in layers of several millimetres to centimetres thickness with different CO<sub>2</sub> concentrations and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios. Subsequently,

we assume that diffusion through the ice with a much longer time scale, driven by the different gas compositions within clathrates, becomes dominant. When it has reached equilibrium at a depth of several hundred meters below the BCTZ, the air entrapped in the ice represents the initial but slightly smoothed atmospheric information. This process is enhanced by the slow downward movement of ice layers in the core which causes a continuous thinning of the layers, increasing the gradient driving the diffusion.

## 5. Supporting evidence

A first argument in support of our hypothesis lies in the strong variations of the  $O_2/N_2$  ratios found in the BCTZ of the Vostok, GISP2 and GRIP ice cores (Bender et al., 1995; Huber and Leuenberger, 2004; Suwa and Bender, 2008), which are to be expected if such a stratified clathrate formation process occurs. To further explore this effect we have measured the  $O_2/N_2$  ratios in very high resolution on EDC ice in the depth interval around 847 m (BCTZ, Fig. 2a) and on five 30 cm depth intervals just below the BCTZ of the EDML ice core, where we expected variations from parallel  $CO_2$  samples (Fig. 2b–f). Changes, which significantly exceed maximum centimetre-scale variations found in the pure bubble ice zone (<20‰; Huber and Leuenberger, 2004), are indeed observed (up to 100‰), but are only partly in phase with  $CO_2$ . In EDML ice we have found a relation between the two parameters ranging from a weak correlation ( $r=0.48$  and  $r=0.39$ ) for intervals around 1262 m and 1360 m, to a good correlation for 1226, 1310 and 1372 m ( $r=0.79$ , 0.91 and 0.77, respectively).

Our hypothesis is also qualitatively in agreement with optical line-scan analyses detecting a layering of the ratio between bubbles and clathrates on EDML ice on a millimetre to centimetre scale (Faria et al., 2010). Fig. 4 shows line scans from two 45 cm depth intervals on the BCTZ of the EDML ice core (~1023.5 and ~1046.5 m). The line-scanner images between 1000 and 1200 m were taken around July 22 in 2003, so roughly 7 months after drilling. Both pictures, the light and the dark, are the same line scans but differently modified by image processing to depict grey bands and bubbles (black dots) as clearly as possible. The grey bands, generally called cloudy bands, originate from a combination of micro-inclusions and an increased density of grain boundaries caused by a drastically reduced grain size within the bands. They are clearly visible in the dark pictures. The bright black

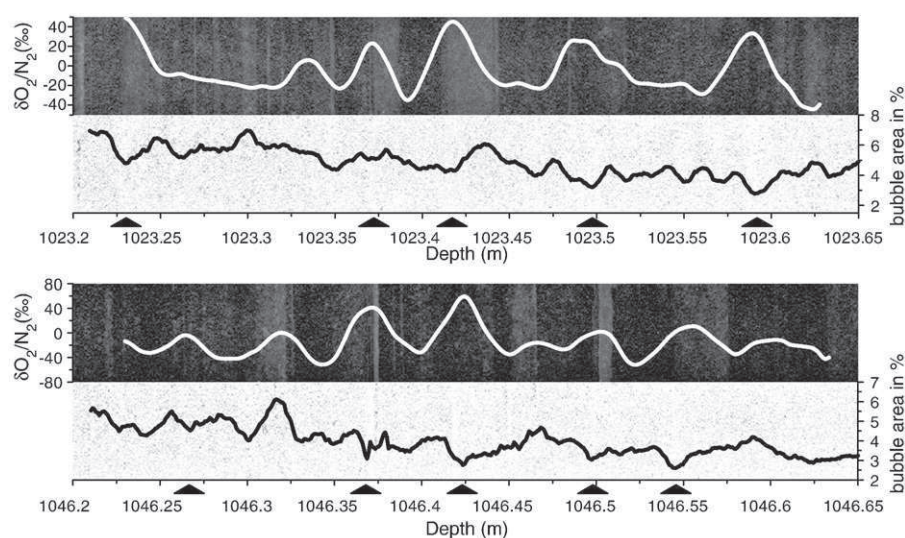
and white pictures have been filtered with a grey value threshold such that the cloudy bands are mostly eliminated while the black bubbles are retained. These pictures are used to estimate the bubble-to-clathrate ratios. The percentage of the black area is a rough estimate of the fraction of bubble volume. Since clathrates are not visible on line-scan pictures, the ratio between bubbles and clathrates can only be estimated by bubble counting. The estimated bubble volume fraction is hence a best guess of the bubble-to-clathrate ratio.

The depth resolution in  $CO_2$  measurements in the BCTZ is limited to 4.5 cm (sublimation technique). A direct comparison between the  $CO_2$  variations and the estimate of the bubble-to-clathrate ratio cannot be drawn. Since a correlation between  $CO_2$  and  $O_2/N_2$  in and below the BCTZ is observed, a continuous  $O_2/N_2$  record is used for comparison with the line scans.

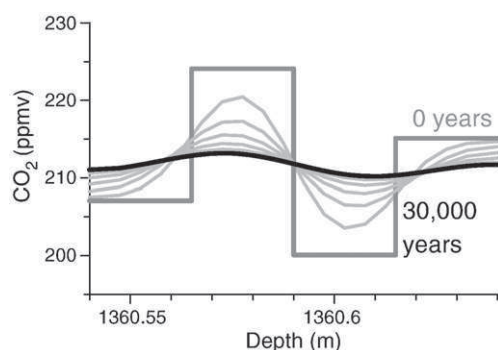
$O_2/N_2$  measurements on these depth intervals reveal variations of up to 90‰ within 25 mm (Fig. 4). The comparison with the line scans shows that the most prominent peaks in  $O_2/N_2$  ratio occur at depths where local minima in bubble number density are observed and hence, where maxima of clathrates are assumed (marked by black triangles in Fig. 4). The estimate of the relative bubble density in the line scans, however, is strongly influenced by the grey bands, the quality of the line scans and the graphical modification. Accordingly, a more quantitative statistical analysis cannot be performed based on data currently available. Nevertheless, we consider the concurrence of 10 out of 12 major  $O_2/N_2$  peaks with local minima in bubble density as support for our hypothesis.

A more circumstantial argument for our hypothesis comes from the modelling of the smoothing of the  $CO_2$  concentration differences below the BCTZ. We changed one basic point in the model of Bereiter et al. (2009) to be able to simulate this smoothing by gas diffusion. The radial symmetric diffusion equation was changed into a one-dimensional linear equation to be able to calculate the gas exchange in vertical direction. Furthermore, the boundary layer was removed, since we focus here on the vertical in situ exchange of gases in the clathrate zone of the ice sheet. The way in which the equilibrium between the enclosed gases in the clathrates and the dissolved part in the ice was calculated remains unchanged.

With these adaptations, the model was started with a  $CO_2$  concentration distribution as it is found in the interval between 1360.54 and 1360.64 m (Figs. 2e, 5) of the DML ice core and the  $CO_2$



**Fig. 4.** Comparison of  $O_2/N_2$  with bubble-to-clathrate ratio:  $O_2/N_2$  measurements on ice from the BCTZ of the EDML ice core using a continuous melting system (white line; depth uncertainty is  $\pm 10$  mm; measured at the University of Bern) compared with the percentage of the black area of filtered line-scan pictures, which is considered as rough estimate of the bubble-to-clathrate ratio (black line; running mean over a depth interval of 10 mm of the percentage of the black area measured in 1 mm depth intervals). Brightness and contrast of the original line scans have been modified by image processing to enhance grey bands (dark pictures) or bubbles (black dots in bright pictures). See main text for details. Black triangles indicate depths where strong  $O_2/N_2$  peaks are accompanied by local minima in the bubble number density corresponding to maxima in the clathrate-to-bubble ratios. Deviations of the  $O_2/N_2$  ratios are given as per mille deviations of the ratio of present atmospheric air.



**Fig. 5.** Homogenization model results: Homogenization of CO<sub>2</sub> variations detected in EDML in a depth of about 1360 m calculated with a modified one-dimensional diffusion model (Bereiter et al., 2009; see description in the main text) after 5000, 10000, and 30000 yr using the solubility and diffusion constants obtained by Ahn et al. (2008) for CO<sub>2</sub>. The interval of 10 cm has been divided in boxes of 5 mm. Each box can interact with its neighbouring boxes. The 10 cm interval is closed, so that the first and the last box can only interact with one neighbouring box.

permeation coefficient empirically derived by Ahn et al. (2008). The diffusive exchange was then calculated forward in time at local temperature conditions in the DML ice sheet of  $-33^{\circ}\text{C}$  (Fig. 5). About 30000 yr are needed to reduce the CO<sub>2</sub> difference between neighbouring samples to below the measurement uncertainty. This time span is on the order of the observations (Fig. 3), which indicate a homogenization length of about 400 m below the BCTZ corresponding to about 23000 yr. In comparison to this, it takes considerably longer at EDC ( $\sim 40000$  yr) and significantly less at Talos Dome ( $\sim 10000$  yr) until the short-term variations are smoothed out. This is in line with our diffusion hypothesis, since EDC (Talos Dome) is about more than  $10^{\circ}\text{C}$  colder (less than  $5^{\circ}\text{C}$  warmer) compared to EDML and thus diffusion processes are slower (faster).

## 6. Conclusion

The spatial fractionation process of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> proposed here is mass conserving. It is limited to the BCTZ and the shallowest hundreds of meters of the pure clathrate zone and mostly occurs in layers of millimetres to centimetres thickness. This and the fact that the short-term variations decrease with depth and approach the measurement uncertainty around 1600 m for the EPICA cores and 1100 m for Talos Dome, respectively, shows that the disturbance is slowly removed and that a slightly smoothed atmospheric signal is recovered below this depth. Furthermore, estimates from the five 30 cm intervals mentioned above (Fig. 2b–f), allow us to derive reliable CO<sub>2</sub> concentrations even in the affected part of the core, if an average over a depth interval of at least 10 cm is taken.

The routine measurement protocol at the University of Bern, with at least four independent neighbouring samples, of which pairs are taken from identical depths, reduces the risk of laboratory, melting or diffusion artefacts. The first would be detected by different concentrations in samples from identical depth, the second by significantly enhanced CO<sub>2</sub> values (Neftel et al., 1983; Ahn et al., 2008) and the third by concentration differences between two neighbouring depth levels exceeding the measurement uncertainty ( $\pm 1.5$  ppmv). Therefore, we conclude that the long-term records of Lüthi et al. (2008) and Siegenthaler et al. (2005b) which cover the interval between 800 and 390 kyr BP provide true records of atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations in the past, which are unaffected by the process described here.

Besides those depth intervals of EDML, EDC and Talos Dome ice discussed here, we recommend cautious interpretation of CO<sub>2</sub> results from the Vostok ice core in the interval between 20 and 110 kyr (Petit et al., 1999). This period corresponds to the depth interval between 500 and 1600 m and, hence, is probably also affected by the bubble-clathrate transformation effect. The extent of the alteration in the

Vostok record, however, is expected to be lower compared to the EPICA and Talos Dome results, because larger ice samples were used ( $\Delta\text{depth} = 6$  cm), reducing the mean deviation from the expected mean value to 2.3 ppmv based on estimates on the five 30 cm EDML data sets (Fig. 2b–f). The general 10 ppmv difference between values measured on Vostok and the data obtained on Byrd (Ahn and Brook, 2008), Taylor Dome (Indermühle et al., 2000) and EDML throughout this period, however, reflects a systematic offset, potentially related to a different gas extraction efficiency for bubbles and clathrates in the BTCZ. For CO<sub>2</sub> results on Dome Fuji ice obtained by a wet extraction method, no influence of the BCTZ fractionation effect is expected, because of a 100% extraction efficiency combined with the use of large enough ice samples to overcome short-scale CO<sub>2</sub> variations (Kawamura et al., 2003; Kawamura et al., 2007). Note, however, that wet extraction of CO<sub>2</sub> is more likely to be subject to in situ artefacts in CO<sub>2</sub> concentrations such as carbonate acid reactions in the melt water.

In summary, small-scale CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> variations in the BCTZ and the shallowest hundreds of meters of the pure clathrate zone of Antarctic ice cores are likely caused by a layering in the clathrate formation, followed by selective gas diffusion from bubbles to clathrates. However, based on results from three different ice cores, we conclude that this process is mass conserving and therefore does not affect air compositions entrapped in ice several hundred meters below the BCTZ, or samples large enough within the BCTZ.

## Acknowledgements

This work is a contribution to the “European Project for Ice Coring in Antarctica” (EPICA), a joint ESF (European Science Foundation)/EC scientific program, funded by the European Commission and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, The Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistic support was provided by IPEV and PNRA (at Dome C). We thank the technical team in the field and at the three labs. We acknowledge financial support by the Swiss NSF, the University of Bern, and the Prince Albert II of Monaco Foundation. The presented data is available on: [http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/icecore/antarctica/maud/maud\\_data.html](http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/icecore/antarctica/maud/maud_data.html). This is EPICA publication no. 269.

## References

- Ahn, J.H., Brook, E.J., 2007. Atmospheric CO<sub>2</sub> and climate from 65 to 30 ka BP. *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Ahn, J., Brook, E.J., 2008. Atmospheric CO<sub>2</sub> and climate on millennial time scales during the last glacial period. *Science* 322, 83–85.
- Ahn, J., Headly, M., Wahlen, M., Brook, E.J., Mayewski, P.A., Taylor, K.C., 2008. CO<sub>2</sub> diffusion in polar ice: observations from naturally formed CO<sub>2</sub> spikes in the Siple Dome (Antarctica) ice core. *J. Glaciol.* 54, 685–695.
- Anklin, M., Barnola, J.-M., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., 1995. Processes affecting the CO<sub>2</sub> concentrations measured in Greenland ice. *Tellus* 47B, 461–470.
- Battle, M., Bender, M., Sowers, T., Tans, P.P., Butler, J.H., Elkins, J.W., Ellis, J.T., Conway, T., Zhang, N., Lang, P., Clarke, A.D., 1996. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole. *Nature* 383, 231–235.
- Bender, M., Sowers, T., Lipenkov, V., 1995. On the concentrations of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and Ar in trapped gases from ice cores. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 100, 18,651–18,660.
- Bereiter, B., Schwander, J., Lüthi, D., Stocker, T.F., 2009. Change in CO<sub>2</sub> concentration and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio in ice cores due to molecular diffusion. *Geophys. Res. Lett.* 36.
- Campen, R.K., Sowers, T., Alley, R.B., 2003. Evidence of microbial consortia metabolizing within a low-latitude mountain glacier. *Geology* 31, 231–234.
- Colbeck, S.C., 1989. Air movement in snow due to windpumping. *J. Glaciol.* 35, 209–213.
- EPICA Community Members, 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature* 429, 623–628.
- EPICA Community Members, 2006. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* 444, 195–198.
- Faria, S.H., Freitag, J., Kipfstuhl, S., 2010. Polar ice structure and the integrity of ice-core paleoclimate records. *Quat. Sci. Rev.* 29, 338–351.
- Huber, C., Leuenberger, M., 2004. Measurements of isotope and elemental ratios of air from polar ice with a new on-line extraction method. *Geochem. Geophys. Geosys.* 5, Q10002.
- Huber, C., Beyerle, U., Leuenberger, M., Schwander, J., Kipfer, R., Spahni, R., Severinghaus, J., Weiler, K., 2005. Evidence for gas fractionation in air derived from noble gases, oxygen, and nitrogen measurements. *Earth Plan. Sci. Lett.* 243, 61–73.



- Ikeda, T., Fukazawa, H., Mae, S., Pepin, L., Duval, P., Champagnon, B., Lipenkov, V.Y., Hondoh, T., 1999. Extreme fractionation of gases caused by formation of clathrate hydrates in Vostok Antarctic ice. *Geophys. Res. Lett.* 26, 91–94.
- Ikeda-Fukazawa, T., Hondoh, T., Fukumizu, K., Fukazawa, H., Mae, S., 2001. Variation in  $N_2/O_2$  ratio of occluded air in Dome Fuji antarctic ice. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 106, 17,799–17,810.
- Ikeda-Fukazawa, T., Fukumizu, K., Kawamura, K., Aoki, S., Nakazawa, T., Hondoh, T., 2005. Effects of molecular diffusion on trapped gas composition in polar ice cores. *Earth Plan. Sci. Lett.* 229, 183–192.
- Indermühle, A., Monnin, E., Stauffer, B., Stocker, T.F., Wahlen, M., 2000. Atmospheric  $CO_2$  concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* 27, 735–738.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.-L., Werner, M., Wolff, E.W., 2007. Orbital and millennial Antarctic climate variability over the last 800,000 years. *Science* 317, 793–796.
- Kawamura, K., Nakazawa, T., Aoki, S., Sugawara, S., Fujii, Y., Watanabe, O., 2003. Atmospheric  $CO_2$  variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique. *Tellus* 55B, 126–137.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J.P., Hutterli, M.A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M.E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y., Watanabe, O., 2007. Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years. *Nature* 448, 912–917.
- Kobashi, T., Severinghaus, J.P., Kawamura, K., 2008. Argon and nitrogen isotopes of trapped air in the GISP2 ice core during the Holocene epoch (0–11600 B.P.): methodology and implications for gas loss processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4675–4686.
- Landais, A., Chappellaz, J., Delmotte, M., Jouzel, J., Blunier, T., Bourg, C., Caillon, N., Cherrier, S., Malaize, B., Masson-Delmotte, V., Raynaud, D., Schwander, J., Steffensen, J.P., 2003. A tentative reconstruction of the last interglacial and glacial inception in Greenland based on new gas measurements in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core. *J. Geophys. Res.* 108, D04563.
- Landais, A., Steffensen, J.P., Caillon, N., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Schwander, J., 2004. Evidence for stratigraphic distortion in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core during event 5e1 (120 kyr BP) from gas isotopes. *J. Geophys. Res.* 109, D06103.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J.M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., Chappellaz, J., 2007. New constraints on the gas age–ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr. *Clim. Past* 3, 527–540.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.M., Raynaud, D., Stocker, T.F., Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric  $CH_4$  over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383–386.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* 453, 379–382.
- Meure, C.M., Etheridge, D., Trudinger, C., Steele, P., Langenfelds, R., van Ommen, T., Smith, A., Elkins, J., 2006. Law Dome  $CO_2$ ,  $CH_4$  and  $N_2O$  ice core records extended to 2000 years BP. *Geophys. Res. Lett.* 33.
- Miller, S.L., 1969. Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. *Science* 165, 489–490.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Barnola, J.-M., 2001. Atmospheric  $CO_2$  concentrations over the last glacial termination. *Science* 291, 112–114.
- Neftel, A., Oeschger, H., Schwander, J., Stauffer, B., 1983. Carbon dioxide concentration in bubbles of natural cold ice. *J. Phys. Chem.* 87, 4116–4120.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.-M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pépin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436.
- Raynaud, D., Barnola, J.M., Souchez, R., Lorrain, R., Petit, J.R., Duval, P., Lipenkov, V.Y., 2005. The record for marine isotopic stage 11. *Nature* 436, 39–40.
- Salamatin, A.N., Lipenkov, V.Y., Ikeda-Fukazawa, T., Hondoh, T., 2001. Kinetics of air-hydrate nucleation in polar ice sheets. *J. Cryst. Growth* 223, 285–305.
- Schilt, A., Baumgartner, M., Blunier, T., Schwander, J., Spahni, R., Fischer, H., Stocker, T.F., 2010. Glacial-interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years. *Quat. Sci. Rev.* 29, 182–192.
- Schwander, J., 1989. The transformation of snow to ice and the occlusion of gases. In: "The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets", Oeschger, H., Langway, C.C. Jr., John Wiley, New York, pp. 53–67.
- Severinghaus, J.P., Battle, M., 2006. Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: new constraints from firm air Ne, Kr, and Xe observations. *Earth Plan. Sci. Lett.* 244, 474–500.
- Severinghaus, J.P., Grachev, A., Battle, M., 2001. Thermal fractionation of air in polar firm by seasonal temperature gradients. *Geochem. Geophys. Geosys.* 2, Q00146.
- Shoji, H., Langway, C.C., 1982. Air hydrate inclusions in fresh ice core. *Nature* 298, 548–550.
- Siegenthaler, U., Monnin, E., Kawamura, K., Spahni, R., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T.F., Barnola, J.-M., Fischer, H., 2005a. Supporting evidence from the EPICA Dronning Maud Land ice core for atmospheric  $CO_2$  changes during the past millennium. *Tellus* 57B, 51–57.
- Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005b. Stable carbon cycle–climate relationship during the Late Pleistocene. *Science* 310, 1313–1317.
- Smith, H.J., Wahlen, M., Mastroianni, D., Taylor, K., Mayewski, P., 1997. The  $CO_2$  concentration of air trapped in Greenland Ice Sheet Project 2 ice formed during periods of rapid climate change. *J. Geophys. Res.* 102, 26,577–26,582.
- Souchez, R., Jouzel, J., Landais, A., Chappellaz, J., Lorrain, R., Tison, J.L., 2006. Gas isotopes in ice reveal a vegetated central Greenland during ice sheet invasion. *Geophys. Res. Lett.* 33.
- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., 1989. Elemental and isotopic composition of occluded  $O_2$  and  $N_2$  in polar ice. *J. Geophys. Res.-Atmos.* 94, 5137–5150.
- Stauffer, B., Tschumi, J., 2000. Reconstruction of past atmospheric  $CO_2$  concentrations by ice core analyses. In: Hondoh, T. (Ed.), ICSI Workshop on "Physics of Ice-Core Records". Hokkaido University Press, pp. 217–241.
- Suwa, M., Bender, M.L., 2008.  $O_2/N_2$  ratios of occluded air in the GISP2 ice core. *J. Geophys. Res.* 113. doi:10.1029/2007JD009589.
- Tschumi, J., Stauffer, B., 2000. Reconstructing past atmospheric  $CO_2$  concentration based on ice-core analysis: open questions due to in situ production of  $CO_2$  in the ice. *J. Glaciol.* 46, 45–53.

**Annexe 5.** Atmospheric nitrous oxide during the last 140,000 years (Schilt et al., in press, EPSL)**Atmospheric nitrous oxide during the last 140,000 years**

A. Schilt, M. Baumgartner, J. Schwander, D. Buiron, E. Capron, J. Chappellaz, L. Loulergue, S. Schüpbach, R. Spahni, H. Fisher, T. F. Stocker

*Earth and Planetary Science Letters, in press.*

**Abstract:**

Reconstructions of past atmospheric concentrations of greenhouse gases provide unique insight into the biogeochemical cycles and the past radiative forcing in Earth's climate system. We present new measurements of atmospheric nitrous oxide along the North Greenland Ice Core Project and Talos Dome ice cores. Using records of several other ice cores, we are now able to establish the first complete composite nitrous oxide record reaching back to the beginning of the previous interglacial about 140,000 years ago. On the basis of composite ice core records, we further calculate the radiative forcing of the three most important greenhouse gases carbon dioxide, methane and nitrous oxide in the course of more than a full glacial-interglacial cycle.

Nitrous oxide varies in line with climate, reaching very low concentrations of about 200 parts per billion by volume during Marine Isotope Stages 4 and 2, and showing substantial responses to millennial time scale climate variations during the last glacial. A large part of these millennial time scale variations can be explained by parallel changes in the sources of methane and nitrous oxide. However, as revealed by high-resolution measurements covering the Dansgaard/Oeschger events 17 to 15, the evolution of these two greenhouse gases may be decoupled on the centennial time scale. Carbon dioxide and methane concentrations do not reach interglacial levels in the course of millennial time scale climate variations during the last glacial. In contrast, nitrous oxide records show the same amplitude and temporal evolution in response to glacial terminations and Dansgaard/Oeschger events. This indicates, from a biogeochemical point of view, similar drivers in both cases. While carbon dioxide and methane concentrations are more strongly controlled by climate changes in high latitudes, nitrous oxide emissions changes may mainly stem from the ocean and/or from soils located at low latitudes. Accordingly, we speculate that high latitudes could play the leading role to trigger glacial terminations.







Contents lists available at ScienceDirect

## Earth and Planetary Science Letters

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/epsl](http://www.elsevier.com/locate/epsl)

## Atmospheric nitrous oxide during the last 140,000 years

Adrian Schilt<sup>a,b,\*</sup>, Matthias Baumgartner<sup>a,b</sup>, Jakob Schwander<sup>a,b</sup>, Daphné Buiron<sup>c</sup>, Emilie Capron<sup>d</sup>, Jérôme Chappellaz<sup>c</sup>, Laetitia Louergue<sup>c</sup>, Simon Schüpbach<sup>a,b</sup>, Renato Spahni<sup>a,b</sup>, Hubertus Fischer<sup>a,b</sup>, Thomas F. Stocker<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>b</sup> Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, CH-3012 Bern, Switzerland

<sup>c</sup> Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS-UJF, 38400 St Martin d'Hères, France

<sup>d</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, 91191 Gif-sur-Yvette, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 7 May 2010

Received in revised form 10 September 2010

Accepted 21 September 2010

Available online xxxx

Editor: P. DeMenocal

## Keywords:

greenhouse gas  
radiative forcing  
carbon dioxide  
methane  
nitrous oxide  
paleo

## ABSTRACT

Reconstructions of past atmospheric concentrations of greenhouse gases provide unique insight into the biogeochemical cycles and the past radiative forcing in the Earth's climate system. We present new measurements of atmospheric nitrous oxide along the ice cores of the North Greenland Ice Core Project and Talos Dome sites. Using records of several other ice cores, we are now able to establish the first complete composite nitrous oxide record reaching back to the beginning of the previous interglacial about 140,000 yr ago. On the basis of such composite ice core records, we further calculate the radiative forcing of the three most important greenhouse gases carbon dioxide, methane and nitrous oxide during more than a full glacial–interglacial cycle. Nitrous oxide varies in line with climate, reaching very low concentrations of about 200 parts per billion by volume during Marine Isotope Stages 4 and 2, and showing substantial responses to millennial time scale climate variations during the last glacial. A large part of these millennial time scale variations can be explained by parallel changes in the sources of methane and nitrous oxide. However, as revealed by high-resolution measurements covering the Dansgaard/Oeschger events 17 to 15, the evolution of these two greenhouse gases may be decoupled on the centennial time scale. Carbon dioxide and methane concentrations do not reach interglacial levels in the course of millennial time scale climate variations during the last glacial. In contrast, nitrous oxide often reaches interglacial concentrations in response to both, glacial terminations and Dansgaard/Oeschger events. This indicates, from a biogeochemical point of view, similar drivers in both temporal cases. While carbon dioxide and methane concentrations are more strongly controlled by climate changes in high latitudes, nitrous oxide emissions changes may mainly stem from the ocean and/or from soils located at low latitudes. Accordingly, we speculate that high latitudes could play the leading role to trigger glacial terminations.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Anthropogenic emissions of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) led to an ongoing increase of this important greenhouse gas from a preindustrial value of about 270 parts per billion by volume (ppbv) to a present-day (2008) concentration of 322 ppbv (Flückiger et al., 1999; Machida et al., 1995; WMO, 2009). N<sub>2</sub>O is naturally produced by nitrification and denitrification in terrestrial soils (about two thirds of total N<sub>2</sub>O emissions) and in the ocean (about one third of total N<sub>2</sub>O emissions) (Bouwman et al., 1993; Kroeze et al., 1999; Nevison et al., 1995). The main sink of N<sub>2</sub>O is photodissociation in the stratosphere, followed by chemical reactions with excited oxygen (Minschwaner et al., 1998).

Compared to the mixing time of the atmosphere, N<sub>2</sub>O has a relatively long atmospheric lifetime of about 120 yr (Minschwaner et al., 1998; Volk et al., 1997), and accordingly shows no significant interhemispheric concentration gradient.

Thanks to the analysis of air enclosed in ice cores from polar ice sheets, paleo-atmospheric concentration records of the greenhouse gases carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) are available for the entire last 800,000 yr (800 kyr) (Louergue et al., 2008 and references therein; Lüthi et al., 2008 and references therein). For this time interval, past natural variations of N<sub>2</sub>O have been reconstructed for all interglacials and parts of glacials (Flückiger et al., 2002; Schilt et al., 2010; Sowers et al., 2003; Spahni et al., 2005). In addition, there exist N<sub>2</sub>O records covering selected Dansgaard/Oeschger (DO) events (Flückiger et al., 1999, 2004). DO events are millennial time scale climate variations during the last glacial as recorded in Greenland ice cores (e.g. Dansgaard et al., 1984; NGRIP Members, 2004) with counterparts visible over a wide spread of latitudes (e.g. Bond et al.,

\* Corresponding author. Climate and Environmental Physics, Physics Institute, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland. Tel.: +41 31 631 44 76; fax: +41 31 631 87 42.

E-mail address: [schilt@climate.unibe.ch](mailto:schilt@climate.unibe.ch) (A. Schilt).

1993; Voelker, 2002). However,  $N_2O$  records have remained fragmentary due to the occurrence of in situ artefacts (Section 3), which has so far precluded to reconstruct the evolution of the  $N_2O$  concentration in the course of a full glacial–interglacial cycle. New measurements along

the ice cores of the Talos Dome (TD, Antarctica, 72°47' S, 159°04' E) and North Greenland Ice Core Project (NGRIP, Greenland, 75°06' N, 42°20' W) sites now fill existing gaps in the  $N_2O$  records of the last 140 kyr.

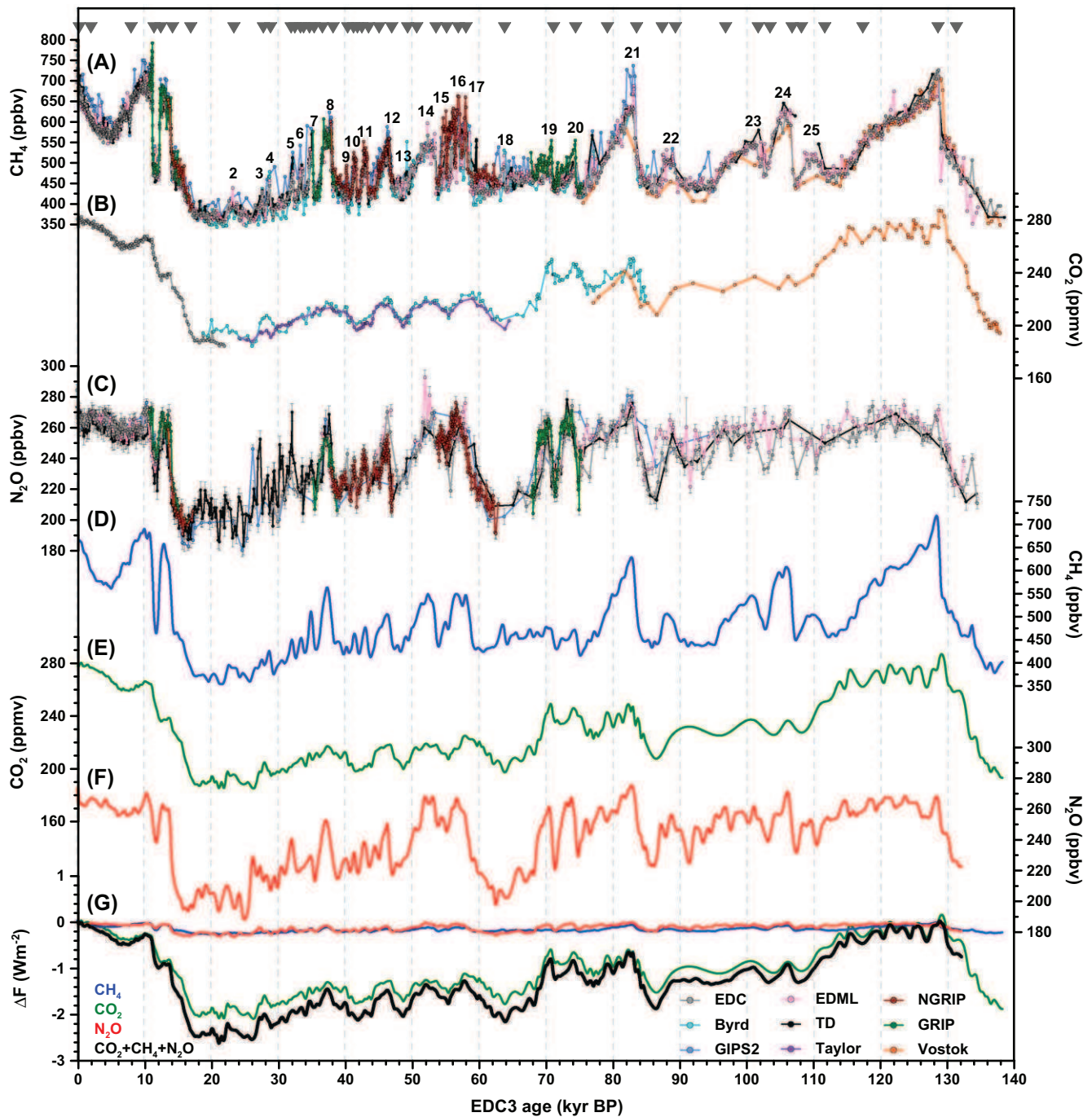


Fig. 1. Greenhouse gas records covering the last 140 kyr on the EDC3 time scale (Loulergue et al., 2007). (A) Synchronised  $CH_4$  records of EDC (Flückiger et al., 2002; Monnin et al., 2001; Spahni et al., 2005), EDML (Capron et al., 2010; EPICA Community Members, 2006; and new data), NGRIP (Flückiger et al., 2004; Huber et al., 2006; and new data), Byrd (Blunier et al., 1998), TD (Buiron et al., 2010; Stenni et al., submitted for publication), GRIP (Blunier et al., 1998; Chappellaz et al., 1993, 1997; Dällenbach et al., 2000; Flückiger et al., 2004), GISP2 (Brook et al., 1996, 2000) and Vostok (Petit et al., 1999). The grey triangles on top of the  $CH_4$  records indicate the locations of the tie points used for the  $CH_4$  synchronisation (see Appendix A.4). Numbers denote DO events. (B)  $CO_2$  records from EDC (Monnin et al., 2001, 2004), Byrd (Ahn and Brook, 2007, 2008), Taylor Dome (Indermühle et al., 2000), Spahni and Vostok (Pepin et al., 2001; Petit et al., 1999). (C)  $N_2O$  records from EDC (Flückiger et al., 2002; Spahni et al., 2005; Stauffer et al., 2002), EDML (Schilt et al., 2010), NGRIP (Flückiger et al., 2004; and new data), TD (new data), GRIP (Flückiger et al., 1999) and GISP2 (Sowers et al., 2003). (D)  $CH_4$  smoothing spline, cutoff period of 1000 yr (Enting, 1987), only EDC  $CH_4$  data used. (E)  $CO_2$  smoothing spline, cutoff period of 1000 yr (Enting, 1987), all data used. (F)  $N_2O$  smoothing spline, cutoff period of 1000 yr (Enting, 1987), all data used. (G) Radiative forcing (relative to the year 1750) of  $CH_4$  (blue),  $CO_2$  (green),  $N_2O$  (red) and all three greenhouse gases together (black) calculated according to Ramaswamy et al. (2001). The legend at the lower right corner indicates the colour code for the ice core measurements.

## 2. Data records

We present 287  $\text{N}_2\text{O}$  measurements performed along the TD ice core reaching back to about 140 kyr before present (140 kyr BP) covering Termination 2, Marine Isotope Stage (MIS) 5.5, the last glacial, Termination 1 and the Holocene (Fig. 1). On the TALDICE1 time scale (Buiron et al., 2010), the mean time resolution is about 1150 yr between 140 and 40 kyr BP, and better than 200 yr for the last 40 kyr. In addition, we present 164  $\text{N}_2\text{O}$  measurements performed along the NGRIP ice core covering the DO events 17 to 15 from 63 to 55 kyr BP and parts of Termination 1 (Figs. 1 and 2). These new NGRIP measurements provide a mean time resolution of 72 yr on the GRIP2001/SS09sea age scale (Huber et al., 2006; Johnsen et al., 2001; NGRIP Members, 2004).

For synchronisation purposes we also use new  $\text{CH}_4$  data (Fig. 1). First, 31 new  $\text{CH}_4$  measurements cover for the first time parts of Termination 1 along the NGRIP ice core (same samples as for  $\text{N}_2\text{O}$  measurements). Second, we use 197 new  $\text{CH}_4$  measurements performed along the ice core of the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA) Dronning Maud Land (EDML, Antarctica, 75°00' S, 00°04' E) site. These measurements complete the EDML  $\text{CH}_4$  record (Capron et al., 2010; EPICA Community Members, 2006) back to 140 kyr BP with a mean time resolution of better than 200 yr on the EDML1 time scale (Loulergue et al., 2007; Ruth et al., 2007).

We further use a new TD dust record reaching back to 140 kyr BP, with some gaps during the Holocene and the last glacial (Figs. 3 and 4).

For the TD  $\text{N}_2\text{O}$  measurements the standard deviation ( $1\sigma$ ) is 5.6 ppbv as discussed in Appendix A.1. The standard deviation of our  $\text{CH}_4$  measurements is 10 ppbv (Chappellaz et al., 1997). See Appendices A.1 and A.3 for details about the measurement techniques for  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  and dust. Appendix A.2 describes the offset corrections applied to parts of the  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  measurements.

## 3. $\text{N}_2\text{O}$ artefacts

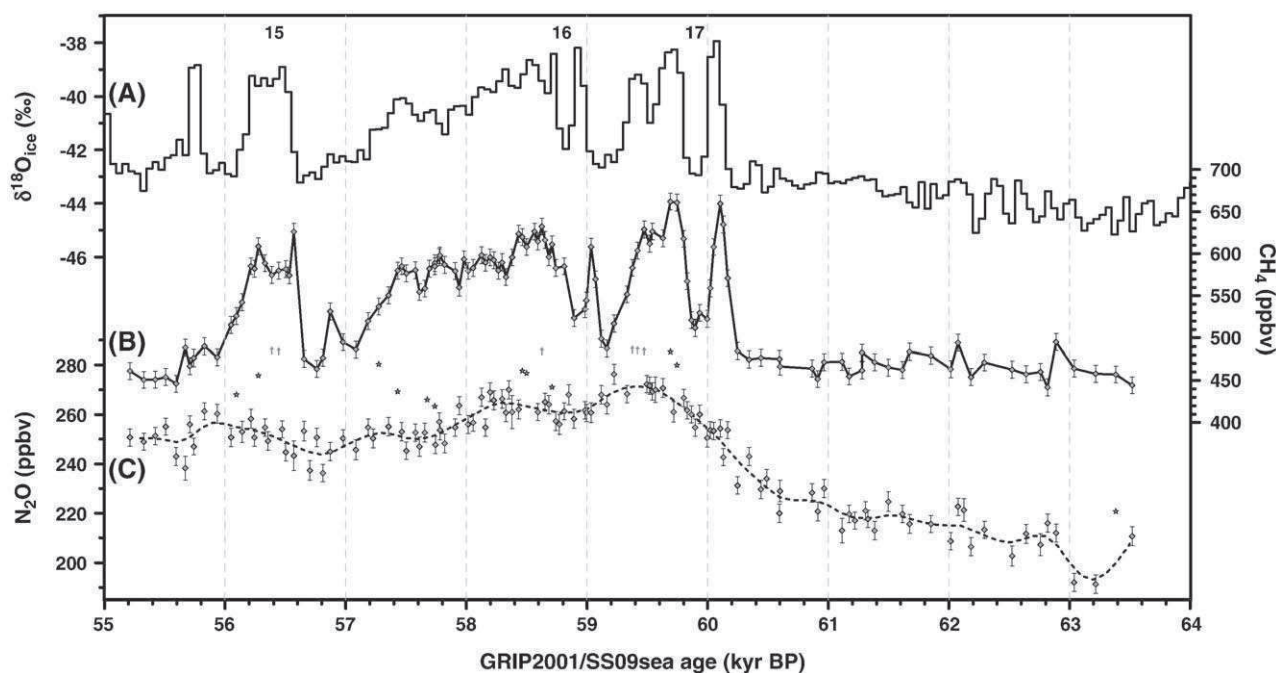
$\text{N}_2\text{O}$  records reconstructed from polar ice cores occasionally show elevated values exceeding atmospheric concentrations (e.g. Flückiger

et al., 2004; Schilt et al., 2010; Sowers, 2001; Spahni et al., 2005). These  $\text{N}_2\text{O}$  artefacts originate from in situ production of  $\text{N}_2\text{O}$  in the ice, likely due to microbial activity (Miteva et al., 2007; Rohde et al., 2008).

In order to detect measurements affected by artefacts in the NGRIP  $\text{N}_2\text{O}$  record we use the artefact detection algorithm already applied to earlier NGRIP  $\text{N}_2\text{O}$  records (Flückiger et al., 2004). This algorithm is only suitable for high-resolution records, and it iteratively excludes values which deviate more than 8 ppbv from a smoothing spline with a cutoff period of 600 yr (Enting, 1987) calculated through the data. This algorithm is designed to empirically identify values outside the analytical precision that cannot be explained by atmospheric  $\text{N}_2\text{O}$  variability taking into account the long lifetime of  $\text{N}_2\text{O}$ .

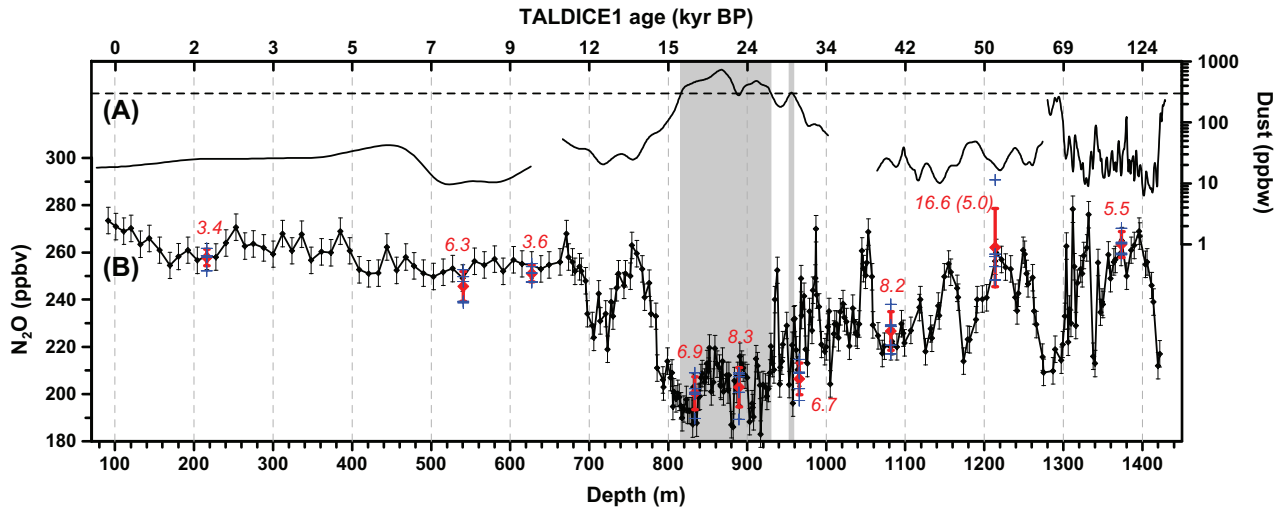
Along the EDML and EPICA Dome C (EDC, Antarctica, 75°06' S, 123°21' E) ice cores,  $\text{N}_2\text{O}$  measurements performed on ice samples with dust concentrations above an empirical threshold of 300 parts per billion by weight (ppbw) have been defined as affected by artefacts, because nearby measurements on such samples showed unusually high  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations and large scatter (Schilt et al., 2010; Spahni et al., 2005). Note that this does not imply that in situ production of  $\text{N}_2\text{O}$  in the ice is directly related to the dust concentration itself. Rather, the responsible impurities and/or bacterial cells may reach the EDML and EDC sites by the same pathway as the dust particles.

Along the TD ice core, dust concentrations are almost always below this empirical threshold as applied to the EDML and EDC ice cores. The only exception to that are short intervals found in ice of MIS 2, where dust concentrations are above 300 ppbw (Fig. 3). Nevertheless, during these intervals, the TD  $\text{N}_2\text{O}$  record generally shows substantially lower values and lower scatter than the EDML and EDC  $\text{N}_2\text{O}$  records corresponding to the same age (Fig. 4). Looking at ice cores from Greenland, artefacts do not show a correlation with impurities such as e.g. dust and calcium. Instead, they preferentially occur in depth intervals with fast changing concentrations of impurities mainly located at the boundaries of DO events (Flückiger et al., 2004). Given the fact that concentrations of impurities along the TD ice core are



**Fig. 2.**  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during the DO events 17 to 15. (A) NGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , a qualitative proxy for Greenland temperature variations (NGRIP Members, 2004). As investigated on the basis of  $\delta^{15}\text{N}$  measurements on atmospheric nitrogen, Greenland temperature shows very fast increases of 12, 9 and 10 °C at the beginning of the DO events 17, 16 and 15, respectively (Huber et al., 2006). (B) NGRIP  $\text{CH}_4$  characterized by nearly in phase increases with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  (Huber et al., 2006). (C) NGRIP  $\text{N}_2\text{O}$  (new data). Measurements affected by artefacts (stars, values exceeding the y-axis are indicated by arrows) are excluded by the use of the artefact detection algorithm described in Flückiger et al. (2004). The dashed line shows a smoothing spline with a cutoff period of 600 yr (Enting, 1987). All data are plotted on the GRIP2001/SS09sea time scale (Huber et al., 2006; Johnsen et al., 2001; NGRIP Members, 2004).

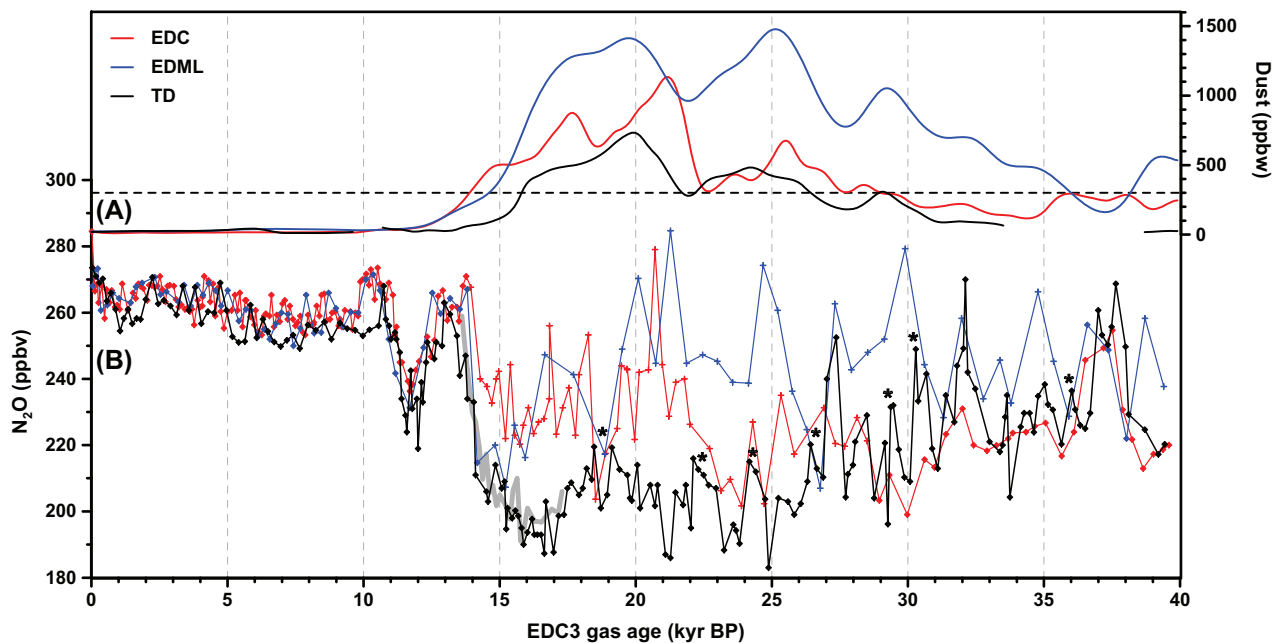




**Fig. 3.** TD dust and N<sub>2</sub>O on their respective depth scale. (A) Solid line: TD dust concentration (smoothing spline with cutoff period of 2000 yr according to Enting (1987), new data). Dashed line: concentration threshold of 300 ppbw as applied to the EDML and EDC ice cores. Grey shaded areas: depth intervals with a dust concentration exceeding the threshold of 300 ppbw. (B) Black: TD N<sub>2</sub>O (new data). Red: mean and standard deviation of five adjacent samples for each depth level (see Appendix A.1). Blue crosses show the single measurements and red italic numbers indicate the standard deviations in ppbv. The number in brackets is the standard deviation calculated without taking into account the highest measurement out of the five adjacent samples for this depth. The top x-axis indicates the TALDICE1 gas age (Buiron et al., 2010).

orders of magnitude lower and do not show large and rapid changes at the boundaries of DO events, it appears to be rather unlikely that a similar relationship between impurities and N<sub>2</sub>O artefacts as observed along ice cores from Greenland holds also true for this Antarctic ice core. In view of these results, we suggest that the TD ice core reveals a N<sub>2</sub>O record of atmospheric origin over its full length (including the late last glacial), regardless of the fact that dust concentrations sometimes

exceed the empirical threshold of 300 ppbw as applied to the EDML and EDC ice cores. However, we cannot strictly exclude a partial contamination of the TD N<sub>2</sub>O record during any time interval. In particular, the TD N<sub>2</sub>O record during MIS 2 may serve only as an upper concentration limit until verified by N<sub>2</sub>O records from other ice cores (note that no indications exist for artefacts leading to values below the atmospheric concentration). Further, the TD N<sub>2</sub>O record may be



**Fig. 4.** Comparison of dust and N<sub>2</sub>O from the EDC, EDML and TD ice cores. (A) Dust records of EDC (Lambert et al., 2008), EDML (EPICA Community Members, 2006) and TD (new data). Shown are smoothing splines with a cutoff period of 2000 yr (Enting, 1987). The dashed line shows the concentration threshold of 300 ppbw as applied to the EDML and EDC ice cores. (B) N<sub>2</sub>O records of EDML (Schilt et al., 2010), EDC (Flückiger et al., 2002; Spahni et al., 2005; Stauffer et al., 2002) and TD (new data). Crosses mark EDC and EDML measurements defined as affected by artefacts, measurements marked with diamonds are thought to represent atmospheric concentrations. Asterisks mark events in the TD N<sub>2</sub>O record which do not have a counterpart in CH<sub>4</sub>. Note that between 26 and 16 kyr BP, CH<sub>4</sub> only shows very small variations in response to DO event 2 (Fig. 1). Dust and N<sub>2</sub>O records are shown on the (CH<sub>4</sub> synchronised) EDC3 gas age scale (Louergue et al., 2007), wherefore dust and gas measurements from each ice core plotted at the same age stem from the same depth. During time intervals with TD dust concentrations above the threshold of 300 ppbw, the mean N<sub>2</sub>O concentrations of EDC, EDML and TD are 229.1, 246.3 and 203.3 ppbv, respectively. The standard deviations during these time intervals are 16.5, 18.0 and 10.0 ppbv, respectively. Note that the TD N<sub>2</sub>O measurements at the end of MIS 2 and during Termination 1 are in good agreement with the measurements performed along the NGRIP ice core (grey line in the background).

questionable for some of the fast variations found during MIS 3 and 2, since some of these variations do not have a counterpart in CH<sub>4</sub> and, thus, do not correspond to a DO event (see asterisks in Fig. 4). Higher time resolution and verification with N<sub>2</sub>O records from other ice cores will help to draw final conclusions regarding these fast N<sub>2</sub>O variations during MIS 3 and 2.

Overall, we observe a satisfactory agreement between TD and other atmospheric N<sub>2</sub>O records during overlapping time intervals during the last 140 kyr (Figs. 1, 4, and 7 and Appendix A.2), increasing our confidence in the atmospheric origin of the TD N<sub>2</sub>O record.

## 4. Results

### 4.1. Glacial N<sub>2</sub>O variations

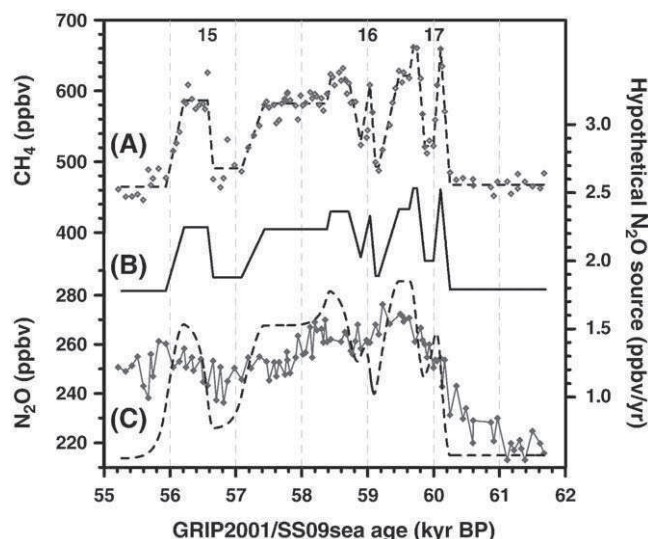
The new NGRIP and TD measurements reproduce the evolution of atmospheric N<sub>2</sub>O during Termination 1 and the Holocene as revealed by earlier studies (Flückiger et al., 1999, 2002; Schilt et al., 2010; Sowers et al., 2003), and fill gaps in the existing N<sub>2</sub>O records of the last glacial (Fig. 1). In particular, the TD measurements allow for a reconstruction of the atmospheric N<sub>2</sub>O concentration during MIS 2 including the Last Glacial Maximum (LGM), where we observe a concentration of  $202 \pm 8$  ppbv (mean and standard deviation from 25 to 15 kyr BP). The records confirm the glacial–interglacial concentration increase from about 200 ppbv during the LGM to about 270 ppbv during the early Holocene (Flückiger et al., 1999). Further, the TD N<sub>2</sub>O record reveals large variations in response to the DO events of the last glacial. The amplitudes of CH<sub>4</sub> variations decrease approximately linearly from the DO events 8 to 2. This trend is probably caused by (i) reduced summer insolation in the tropical and mid-northern latitudes (Brook et al., 1996; Flückiger et al., 2004), (ii) spreading ice sheets increasingly covering boreal source regions, and (iii) decreasing temperature amplitudes in the high northern latitudes for the DO events 8 to 2. The last hypothesis is not supported by measurements of the oxygen isotopic composition of precipitation ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$ , a qualitative proxy for temperature variations) along Greenland ice cores, since such measurements do not show decreasing amplitudes for the DO events 8 to 2 (NGRIP Members, 2004). However, the real temperature changes could differ from the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  temperature proxy, e.g. due to changing origin or seasonality of precipitation (Masson-Delmotte et al., 2005). Further, the temperature changes over Greenland may not completely be representative for the temperature changes in most of the northern hemisphere, and Greenland ice cores may primarily record winter-time temperature changes (Denton et al., 2005), which are less important for the emissions of greenhouse gases. All three hypothesis suppose that CH<sub>4</sub> emissions (from wetlands) located at high northern latitudes are of primary importance for CH<sub>4</sub> variations in response to DO events, which is supported by studies of the inter-polar gradient and hydrogen isotopic composition of CH<sub>4</sub> (Bock et al., 2010; Dällenbach et al., 2000). Since the N<sub>2</sub>O response to the DO events 8 to 2 does not show a decrease in amplitudes like CH<sub>4</sub>, we suggest that the observed N<sub>2</sub>O variations are driven by marine and/or terrestrial emissions from low latitudes (Schilt et al., 2010; Schmittner and Galbraith, 2008). Indeed, reconstructions of the isotopic composition of atmospheric oxygen point to large changes in the hydrological cycle and, thus, in the photosynthetic capacity of the terrestrial surface in concert with the DO events during the last glacial (Landais et al., 2007; Severinghaus et al., 2009). These changes are mainly located at low latitudes and they may affect the N<sub>2</sub>O emissions from soils. On the other hand, reconstructions of denitrification rates in the Arabian Sea and in the Eastern Tropical North Pacific also show strong reactions to DO events (Emmer and Thunell, 2000; Suthhof et al., 2001). These two important lower latitude regions for marine N<sub>2</sub>O emissions alone could be responsible for substantial changes in the atmospheric N<sub>2</sub>O concentration.

### 4.2. N<sub>2</sub>O during the DO events 17 to 15

Figure 2 presents the high-resolution NGRIP N<sub>2</sub>O record covering the DO events 17 to 15, along with the NGRIP CH<sub>4</sub> record (Huber et al., 2006) and the NGRIP  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record (NGRIP Members, 2004). As noted for other DO events (Flückiger et al., 2004), the new NGRIP N<sub>2</sub>O record generally follows Greenland temperature and CH<sub>4</sub>, reaching concentrations of about 260 to 275 ppbv during interstadials. However, N<sub>2</sub>O differs from Greenland temperature and CH<sub>4</sub> in its temporal evolution. In the long-lasting stadial preceding DO event 17, the slow N<sub>2</sub>O increase (which occurs in concert with increasing  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  but constant CH<sub>4</sub>) starts from around 200 ppbv. In the course of the last glacial–interglacial cycle, such low N<sub>2</sub>O concentrations have otherwise only been reconstructed for MIS 2 (Fig. 1). Several hundred years before the rapid increase of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub> corresponding to the onset of DO event 17, the increase rate of N<sub>2</sub>O changes from ~0.8 ppbv/century to ~4.1 ppbv/century. This increase rate of ~4.1 ppbv/century is still about 10 times slower than the anthropogenic increase rate of the last 50 yr (Khalil et al., 2002). The early increase of N<sub>2</sub>O compared to  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub> points to changes in the biogeochemical cycles related to N<sub>2</sub>O occurring hundreds of years before the rapid temperature increase in Greenland. Note, however, that Bock et al. (2010) also observe a change in the hydrogen isotopic composition of CH<sub>4</sub> (without considerably affecting the CH<sub>4</sub> concentration) about 500 yr before DO event 8, pointing to changes of boreal wetlands before the rapid temperature increase in Greenland. An early increase of N<sub>2</sub>O has also been reproduced for other long-lasting DO events (e.g. 20, 19, 12 and 8), while shorter DO events (e.g. 11 and 10) show a rather synchronous increase of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O (Flückiger et al., 2004). It has been shown that a substantial Antarctic warming precedes each DO event observed in Greenland (EPICA Community Members, 2006). However, a causal relationship between this early warming in the south and the early increase of N<sub>2</sub>O can be excluded because of the different timing (Flückiger et al., 2004). Recent model simulations of Schmittner and Galbraith (2008) rather suggest that long-term adjustment of the nitrate and oxygen content in the thermocline after the collapse of the Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC) could be responsible for the early increase of N<sub>2</sub>O.

The maximum N<sub>2</sub>O concentration during DO event 17 is on the order of the preindustrial Holocene value (Flückiger et al., 1999). As for other DO events, N<sub>2</sub>O reaches the maximum several hundred years later than  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub>. This lag is likely caused by the relatively long lifetime of N<sub>2</sub>O, and does not necessarily mean that N<sub>2</sub>O emissions continued to increase while CH<sub>4</sub> emissions already reached a stable level (Flückiger et al., 2004).

In the course of the DO events 17 and 16, the Greenland  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record is characterized by fast centennial time scale temperature variations between stadials and interstadials. While CH<sub>4</sub> clearly responds to every single variation in the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  record within a few decades (Huber et al., 2006), N<sub>2</sub>O remains on a typical interstadial level even when  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub> drop to stadial levels (Fig. 2). The question is whether the longer atmospheric lifetime of N<sub>2</sub>O compared to the atmospheric lifetime of CH<sub>4</sub> can lead to the observed differences between the two greenhouse gas records. To address this question, we calculate the CH<sub>4</sub> emissions required to explain the reconstructed CH<sub>4</sub> concentration under the assumption of a constant lifetime which is set to 10 yr (Chappellaz et al., 1997; Martinerie et al., 1995). Due to this relatively short lifetime, CH<sub>4</sub> emissions and CH<sub>4</sub> concentration change nearly in parallel. Assuming that N<sub>2</sub>O emissions are proportional to the CH<sub>4</sub> emissions, the corresponding hypothetical N<sub>2</sub>O emissions and the deduced hypothetical N<sub>2</sub>O concentration can be calculated, whereby the lifetime of N<sub>2</sub>O is set to 120 yr (Minschwaner et al., 1998; Volk et al., 1997). The hypothetical N<sub>2</sub>O concentration follows, although in a smoothed way, the rapid changes in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub>, and thus contradicts the NGRIP N<sub>2</sub>O record which does not respond to the changes in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and CH<sub>4</sub> (Fig. 5). Hence, the relatively long lifetime



**Fig. 5.** Influence of the atmospheric lifetime on the  $\text{N}_2\text{O}$  concentration during the DO events 17 to 15. (A) NGRIP  $\text{CH}_4$  (diamonds, Huber et al., 2006) with approximated variations (dashed line). (B) Hypothetical  $\text{N}_2\text{O}$  source calculated by scaling the  $\text{CH}_4$  source (not shown, calculated from the approximated  $\text{CH}_4$  variations) in such a way, that the hypothetical  $\text{N}_2\text{O}$  concentration agrees with the reconstructed values in the stadial before DO event 17. (C) NGRIP  $\text{N}_2\text{O}$  (diamonds, new data) with hypothetical  $\text{N}_2\text{O}$  concentration (dashed line) calculated from the hypothetical  $\text{N}_2\text{O}$  source. The atmospheric lifetimes of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  are set to 10 and 120 yr, respectively, and held constant.

of  $\text{N}_2\text{O}$  can only partly explain the slowly varying and high  $\text{N}_2\text{O}$  concentration. The assumption of parallel variations in the emissions of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in response to the centennial time scale climate variations during the DO events 17 and 16 has thus to be rejected.

In the stadial between the DO events 16 and 15,  $\text{N}_2\text{O}$  reaches values of about 240 ppbv. During the subsequent increase into DO event 15,  $\text{N}_2\text{O}$  again does not show any direct response to the fast increase in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ice}}$  and  $\text{CH}_4$ , and reaches its maximum of about 260 ppbv several hundred years later than  $\text{CH}_4$  (Fig. 2).

As discussed in Section 4.1, the high northern latitudes may play an important role for  $\text{CH}_4$  emissions in response to DO events. Assuming that these high northern latitude sources are also responsible for the centennial time scale  $\text{CH}_4$  variations observed during the DO events 17 and 16, we suggest that terrestrial  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from these regions contribute, if at all, weakly to the observed variations in the  $\text{N}_2\text{O}$  concentration. Accordingly, the insensitivity of  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations to centennial time scale temperature and  $\text{CH}_4$  variations as observed along the NGRIP ice core during the DO events 17 and 16 could add weight to the hypothesis that atmospheric  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations observed in response to DO events are mainly driven by marine and/or terrestrial  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from low latitudes (Schilt et al., 2010; Schmittner and Galbraith, 2008).

## 5. Discussion

### 5.1. Radiative forcing during the last 140 kyr

Detailed knowledge of the past atmospheric greenhouse gas concentrations and thus the radiative forcing of the atmosphere is indispensable for modelling studies of the Earth's climate system. In order to provide records of the three most important greenhouse gases on a common time scale, we assemble and synchronise records of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  from numerous ice cores (including new and published data), and calculate the radiative forcing (Fig. 1).

First, we present a composite  $\text{CO}_2$  record (smoothing spline with a cut off period of 1000 yr calculated according to Enting (1987)) covering the last 140 kyr and consisting of earlier published records

from the EDC, Taylor Dome (Antarctica, 77°48' S, 158°43' E), Byrd (Antarctica, 80°01' S, 119°31' W) and Vostok (Antarctica, 78°28' S, 106°50' E) ice cores. Second, we calculate a smoothing spline with a cutoff period of 1000 yr (Enting, 1987) through the EDC  $\text{CH}_4$  record. We do not use a composite record for  $\text{CH}_4$  since doing so would add uncertainties rather than new information. Note that the  $\text{CH}_4$  smoothing spline represents a southern hemisphere signal, while the interpolar gradient of  $\text{CH}_4$  has been found to reach values of up to about 50 ppbv (Chappellaz et al., 1997; Dällenbach et al., 2000). Third, we establish a composite  $\text{N}_2\text{O}$  record consisting of measurements obtained from the EDC, EDML, TD and NGRIP ice cores, as well as from the ice cores of the Greenland Ice Core Project (GRIP, Greenland, 72°34' N, 37°38' W) and the Greenland Ice Sheet Project 2 (GISP2, Greenland, 72°36' N, 38°30' W) sites. The composite  $\text{N}_2\text{O}$  record (smoothing spline with a cut off period of 1000 yr calculated according to Enting (1987)) now covers the last 140 kyr without gaps, owing to the new measurements along the TD ice core. In order to put  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  records from different ice cores on the EDC3 time scale (Loulergue et al., 2007), we perform a  $\text{CH}_4$  synchronisation (Appendix A.4).

The records enable a comprehensive insight into the radiative forcing of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during the last 140 kyr. The radiative forcing as shown in Figure 1 is calculated according to Ramaswamy et al. (2001) relative to the year 1750 (preindustrial forcing). As already noted in previous work (e.g. Chappellaz et al., 1990; Leuenberger and Siegenthaler, 1992),  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  contribute approximately equally to the (natural) global radiative forcing during the last 140 kyr, but their contribution is of secondary importance compared to the radiative forcing of  $\text{CO}_2$  ( $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  together contribute about 20% to the total change in the radiative forcing of all greenhouse gases over Termination 1). The provided smoothing splines through the  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  composite records allow for an insight into long-term evolutions of the paleo-atmospheric greenhouse gas concentrations, however, there are limitations to study detailed responses on centennial to millennial time scales. For this we would rather suggest to rely on high-resolution greenhouse gas measurements from one single ice core.

### 5.2. Comparison of millennial time scale climate variations and glacial terminations

Investigation of natural mechanisms causing the Earth's climate system to shift between cooler and warmer climate states could provide crucial information to improve projections of the climate in the future. For past natural climate variations on glacial–interglacial time scales, the strong imprint of insolation, which becomes apparent when looking at frequency spectra of climate records and insolation (Hays et al., 1976), shows that external forcing plays an important role or may act as a trigger. While it is clear that external forcing can, however, not quantitatively explain the global changes in the radiative forcing necessary for glacial–interglacial transitions, the interaction of insolation with climate drivers on Earth (such as atmosphere, cryosphere, land, and ocean) leading to a sufficient internal amplification is still not completely understood. As demonstrated by the calculation of the radiative forcing (Section 5.1),  $\text{CO}_2$  strongly feeds back on global climate, while  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  contribute less to the total radiative forcing of greenhouse gases on glacial–interglacial and millennial time scales. Therefore, rather than considering  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  as first-order climate drivers, we here understand their atmospheric concentrations as globally integrated indicators of changes in the biogeochemical cycles. Thereby, variations in  $\text{CH}_4$  are thought to mainly indicate changes in boreal and tropical wetland emissions, and thus changes in precipitation patterns, temperature, sea level and ice sheet extent (e.g. Berrittella and van Huissteden, 2009; Brook et al., 2000; Bubier and Moore, 1994). Variations in  $\text{N}_2\text{O}$  are thought to be caused by changes in



marine and/or terrestrial emissions from low latitudes (e.g. Schilt et al., 2010; Schmittner and Galbraith, 2008). While some studies suggest quite stable atmospheric sinks for CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O over time (Crutzen and Bruhl, 1993; Martinerie et al., 1995), other investigations indicate that variations in the sinks of the two greenhouse gases could still have the potential to strongly influence the atmospheric budgets (e.g. Fischer et al., 2008; Kaplan et al., 2006).

During the last glacial, records from Antarctic ice cores reveal numerous temperature variations on a millennial time scale. Such Antarctic Isotope Maxima (AIM) events (EPICA Community Members, 2006) correspond to a slow and steady warming around Antarctica followed by a similar cooling, the latter being initiated by a fast increase in the temperature recorded in Greenland ice cores, i.e. a DO event (EPICA Community Members, 2006). This interplay of southern and northern temperatures may be driven by changes in the AMOC and is known as the bipolar seesaw (Broecker, 1998; Stocker, 1998; Stocker and Johnsen, 2003). Wolff et al. (2009) have looked at a proxy for Antarctic temperature variations and have found that initial phases of AIM events and glacial terminations are indistinguishable regarding their temperature evolution. According to Wolff et al. (2009), both, AIM events and glacial terminations, are led by a warming in the southern hemisphere. In case of glacial terminations no northern control sets in, allowing southern warming (and associated atmospheric CO<sub>2</sub>) to increase beyond a point of no return that pushes climate into an interglacial state. In turn, during AIM events, the AMOC strengthens which leads to a cooling in the southern hemisphere and an accompanying decline in atmospheric CO<sub>2</sub>, finally resulting in a stadial climate.

Here, we look at greenhouse gas concentrations and add a biogeochemical point of view to this discussion. Comparing the greenhouse gas concentrations during the last 140 kyr as recorded in response to DO/AIM events and glacial terminations, we observe that maximum CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations during DO/AIM events never reach values as high as at the end of Termination 1 and Termination 2 (Fig. 1). In contrast, high interglacial N<sub>2</sub>O concentrations are very common also during DO events. In order to highlight one particular case of similarities in N<sub>2</sub>O responses to DO events and glacial terminations, we compare the evolution of N<sub>2</sub>O during the DO events 17 to 15 and Termination 1 (Fig. 6). The former time interval corresponds to the transition from MIS 4 to 3 (Section 4.2), and thus to one of the strongest climate changes during the last glacial not leading to an interglacial. A detailed comparison of the transition from MIS 4 to 3 and Termination 1 can also be found in Liu et al. (2010). Remarkably, the N<sub>2</sub>O records of the two selected time intervals evolve virtually identically until 3000 yr after the beginning of the N<sub>2</sub>O rise, when N<sub>2</sub>O concentrations decrease at the end of DO event 16 on the one hand or increase into the Preboreal on the other hand.

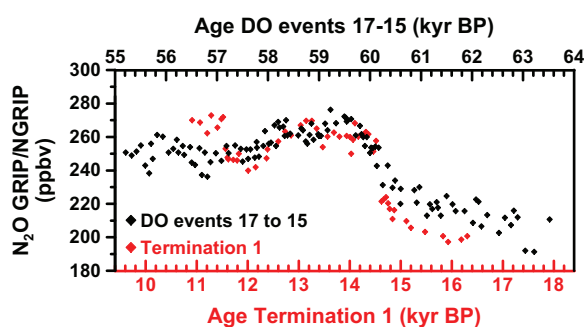


Fig. 6. Comparison of N<sub>2</sub>O during Termination 1 and the transition from MIS 4 to 3 corresponding to the DO events 17 to 15. Red: GRIP N<sub>2</sub>O (Flückiger et al., 1999) shown on the SS09 time scale (Dansgaard et al., 1993; Johnsen et al., 2001) with gas ages according to Schwander et al. (1997). Black: NGRIP N<sub>2</sub>O (new data) shown on the GRIP2001/SS09sea time scale (Huber et al., 2006; Johnsen et al., 2001; NGRIP Members, 2004). Both x-axes span 9 kyr.

Such similarities as for the evolution of N<sub>2</sub>O in response to the transition from MIS 4 to 3 and Termination 1 are not apparent for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. The baseline values prior to the two transitions differ by about 50 ppbv for CH<sub>4</sub> and by about 20 ppmv for CO<sub>2</sub>. Further, as for DO/AIM events in general, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations do not reach interglacial levels during the transition from MIS 4 to 3, in contrast to N<sub>2</sub>O concentrations. From the point of view of N<sub>2</sub>O the DO events 17 to 15 could be classified as “interglacial”. Our observations suggest that the mechanisms leading to DO/AIM events and glacial terminations could have the same influence on the sources (and sinks) of N<sub>2</sub>O, while the responses of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> clearly differ for the two types of transitions. Since we think that N<sub>2</sub>O is strongly influenced by the ocean and soils located at low latitudes, while CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> may also be driven by changes occurring at high latitudes of both hemispheres (in addition to important contributions from the tropics), we finally speculate that processes located at high latitudes are a determining factor on whether an ongoing transition leads to an interglacial or not.

## 6. Conclusions

New measurements along the TD ice core provide for the first time an entire atmospheric N<sub>2</sub>O record during MIS 2, including the LGM which is characterized by a mean N<sub>2</sub>O concentration of 202 ± 8 ppbv. The TD N<sub>2</sub>O record shows large variations in response to the DO events 8 to 2, while CH<sub>4</sub> amplitudes during these DO events decrease towards the LGM. We therefore suggest that N<sub>2</sub>O emissions are not regulated by the very same parameters responsible for the amplitude modulation of CH<sub>4</sub> changes in response to DO events. This could point to a predominance of marine and/or terrestrial N<sub>2</sub>O emissions from low latitudes (Schilt et al., 2010; Schmittner and Galbraith, 2008). In view of the large N<sub>2</sub>O variations in response to the DO events around the end of the last glacial, N<sub>2</sub>O could become a tool for synchronising ice cores during this crucial time interval where only minor changes in CH<sub>4</sub> occur. However, N<sub>2</sub>O measurements affected by artefacts could complicate the picture.

High-resolution N<sub>2</sub>O measurements along the NGRIP ice core covering the DO events 17 to 15 confirm that N<sub>2</sub>O starts to increase hundreds of years before the rapid increase in Greenland temperature and CH<sub>4</sub> at the beginning of long-lasting DO events (Flückiger et al., 2004). While a large part of the CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O responses to millennial time scale variations during the last glacial can be explained by parallel changes in the sources of the two greenhouse gases, our data show that CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O emissions evolved independently in the course of centennial time scale variations during the DO events 17 and 16.

A composite N<sub>2</sub>O record gives for the first time a complete overview of the evolution of atmospheric N<sub>2</sub>O back to the beginning of the previous interglacial. By the additional use of numerous CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> ice core records put on a common time scale, we calculate the radiative forcing of these three most important long-living greenhouse gases for the last 140 kyr. Although the provided smoothing splines do not resolve very detailed variations on centennial to millennial time scales, they may be useful for future modelling studies focussing on glacial–interglacial time scales.

The comparison of large climate transitions has revealed that Antarctic temperature evolves similarly during initial phases of DO/AIM events and glacial terminations (Wolff et al., 2009). Because we find that (during the last 140 kyr) N<sub>2</sub>O concentrations during DO events often reach levels similar to those at the end of glacial terminations, while CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> respond differently to the two types of transitions, we suggest that DO/AIM events and glacial terminations may have a similar influence on N<sub>2</sub>O sources (and sinks). Since N<sub>2</sub>O concentrations may mainly reflect changes in marine and/or terrestrial emissions from low latitudes, in contrast to CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> emission changes which are also influenced by processes located at high latitudes, we speculate that high latitudes could account for the distinction of DO/AIM events and glacial terminations. Nevertheless,

the tropics may strongly support large climate variations by large emissions of greenhouse gases. Explaining why climate does not enter an interglacial after DO/AIM events, in particular after the transition from MIS 4 to 3, could reveal crucial information about the mechanisms at play during glacial terminations.

## Acknowledgments

We thank Dieter Lüthi for his support in assembling CO<sub>2</sub> records and Eric Wolff for his helpful comments on an earlier version of this manuscript. We benefited a lot from detailed and useful comments of two anonymous reviewers. This work, which is a contribution to the North Greenland Ice Core Project (NGRIP), the Talos Dome Ice Core Project (TALDICE) and the European Project for Ice Coring in Antarctica (EPICA), was supported by the University of Bern, the Swiss National Science Foundation, and the Prince Albert II of Monaco Foundation. NGRIP is directed and organized by the Department of Geophysics at the Niels Bohr Institute for Astronomy, Physics and Geophysics, University of Copenhagen, and it is supported by funding agencies in Denmark (SNF), Belgium (FNRS-CFB), France (IPEV and INSU/CNRS), Germany (AWI), Iceland (RANNIS), Japan (MEXT), Sweden (SPRS), Switzerland (SNF) and the United States of America (NSF, Office of Polar Programs). TALDICE, a joint European programme, is funded by national contributions from Italy, France, Germany, Switzerland and the United Kingdom. Primary logistical support was provided by PNRA at Talos Dome. EPICA, a joint European Science Foundation/European Commission scientific program, is funded by the European Commission and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. The main logistic support was provided by IPEV/PNRA at Dome C and AWI at Dronning Maud Land. This is TALDICE publication no 8 and EPICA publication no 272.

## Appendix A

### A.1. Measurement technique for N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>

Following the extraction of ancient air from polar ice samples of about 40 g (University of Bern) or 50 g (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, LGGE) by a melt–refreezing method, the air is injected into a sampling loop and analyzed for N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar, CH<sub>4</sub> (University of Bern and LGGE) and N<sub>2</sub>O (University of Bern) by gas chromatography. The gas chromatographs are equipped with a thermal conductivity detector (TCD, for N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + Ar), a flame ionization detector (FID, for CH<sub>4</sub>) and an electron capture detector (ECD, for N<sub>2</sub>O). See e.g. Flückiger et al. (2004) and Chappellaz et al. (1997) for detailed descriptions of the melt–refreezing method and the measurement systems. Parts of the N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> records were measured with a slightly modified measurement system at the University of Bern. This modified system allows for up to 16 measurements per day (instead of up to 8 measurements per day with the unmodified system). The melt–refreezing air extraction method is unchanged. However, with the modified system we perform one single injection per sample instead of three injections with the unmodified system. The amount of analyzed air remains the same, since we now inject the air into a three times larger sampling loop. While with the unmodified system CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O are cryofocused on one trap (at −196 °C) each, the two gases are now split by Y-splitters after a first chromatographic separation and then cryofocused on three traps each. Since the traps are heated up with some time lag, there are still three peaks in both, the FID and ECD. Both systems produce similar results, as indicated by remeasurements of previously measured samples along the TD ice core (adjacent depth levels, concentrations spanning the whole natural range). 86 reanalysed samples for CH<sub>4</sub> reveal a median of the differences (remeasurements with modified system minus previous measurements with unmodified system) of −1.3 ppbv with a 95% confidence interval of [−3.0, 0.7]

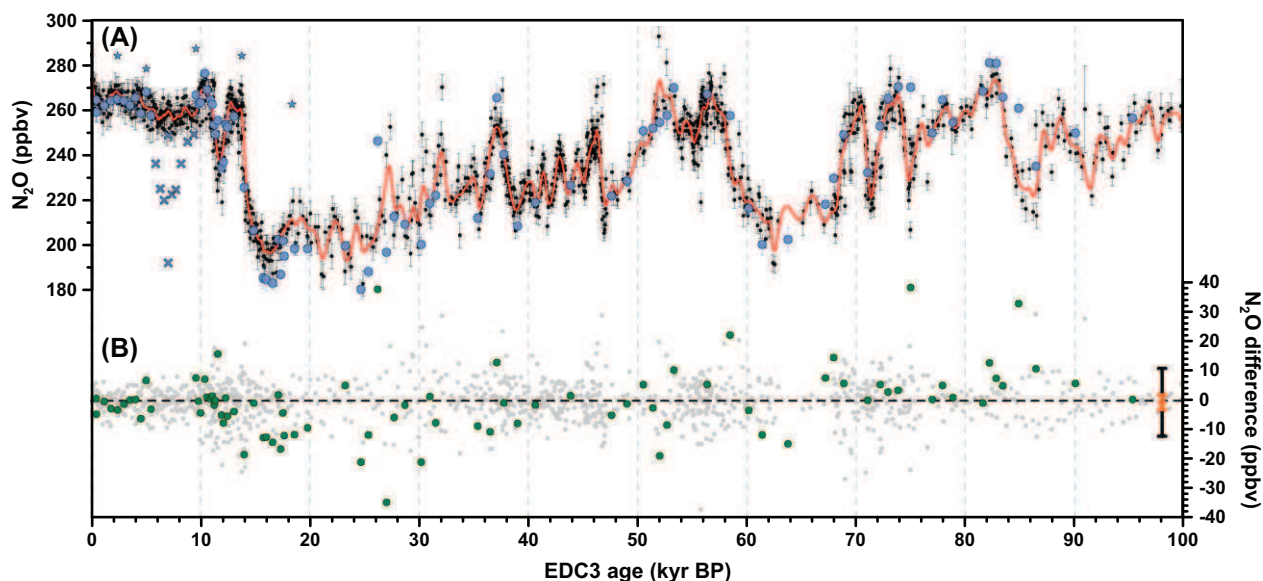
ppbv. 59 reanalysed samples for N<sub>2</sub>O reveal a median of the differences of −1.7 ppbv with a 95% confidence interval of [−3.3, 0.3] ppbv. In respect of the median of the differences, the unmodified and the modified system are, thus, statistically undistinguishable for both, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O concentrations.

In previous studies, the uncertainty of N<sub>2</sub>O measurements has been determined by the square root of the sum of the squared standard deviation of measurements of bubble-free ice with standard gas and the squared standard deviation of the three measurements of each sample, multiplied by the corresponding t-value of the t-distribution due to the small statistics (Flückiger et al., 2004). The uncertainties calculated according to Flückiger et al. (2004) average to 3.8 ppbv and 3.9 ppbv for our new NGRIP record covering the DO events 17 to 15 and our new TD record, respectively. Along the TD ice core, however, we checked the reproducibility of N<sub>2</sub>O measurements by series of five adjacent samples at nine different depth levels (Fig. 3). Overall, these measurements reveal a standard deviation of 5.6 ppbv with a 95% confidence interval of [4.6, 7.1] ppbv. Measuring adjacent samples may be the most reliable way to determine the reproducibility of our measurement system, since this method is based on measurements of air extracted from natural ice samples. The new measurements of adjacent samples indicate that the uncertainty could be slightly larger than estimated according to Flückiger et al. (2004). While we still use the latter uncertainty for the NGRIP record (due to missing measurements of adjacent samples along this ice core), we use the uncertainty based on measurements of adjacent samples for the TD N<sub>2</sub>O record.

Along the TD ice core, the scatter of five adjacent samples during intervals with dust concentrations above and below the threshold of 300 ppbw is statistically indistinguishable. This observation further increases our confidence in MIS 2 N<sub>2</sub>O concentrations measured along the TD ice core. However, we admit that series of adjacent samples may not be unambiguous to detect potential artefacts, since a similar series of adjacent samples along the EDML ice core revealed high concentrations apparently subject to in situ production of N<sub>2</sub>O, but the measurements also did not show a large scatter.

### A.2. Offset corrections for N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> measurements

According to Spahni et al. (2005) we correct N<sub>2</sub>O records measured at the University of Bern since the year 2003 by +10 ppbv in order to reach consistency with earlier records. This systematic offset of still unknown origin was determined by resampling EDC Holocene ice and by a comparison of the EDC and EDML Holocene N<sub>2</sub>O records (Spahni et al., 2005). From the records used for the composite N<sub>2</sub>O record (Fig. 1) the whole EDML and TD records, as well as the EDC record older than 40 kyr BP and the NGRIP record covering the DO events 17 to 15 are corrected by +10 ppbv. All other N<sub>2</sub>O records have been measured before the shift occurred and are thus uncorrected. The offset correction was recently verified by remeasurements along the EDC and NGRIP ice cores. Along the EDC ice core, 74 remeasurements covering MIS 15, 5 and 3, as well as the Holocene were performed (Schilt et al., 2010). Although some inconsistencies between earlier measurements and remeasurements were observed during MIS 3, the remeasurements overall clearly indicated that the N<sub>2</sub>O measurements performed at the University of Bern over many years are on a consistent reference scale, once the shift of 10 ppbv is taken into account (see Schilt et al., 2010 for more details). In order to cross-check the N<sub>2</sub>O measurements performed at the University of Bern with measurements from a different lab, we compare all Bern measurements with the GISP2 N<sub>2</sub>O record of Sowers et al. (2003). Figure 7 shows the GISP2 N<sub>2</sub>O record together with all Bern data from different ice cores (see also Fig. 1) put on the EDC3 time scale by CH<sub>4</sub> synchronisation (Appendix A.4). We calculate the differences between the GISP2 N<sub>2</sub>O data and the corresponding values of a smoothing spline through the Bern N<sub>2</sub>O data with a cutoff period of 1000 yr according to Enting (1987). The mean of the differences is



**Fig. 7.** Comparison of Bern  $\text{N}_2\text{O}$  data with GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  data of Sowers et al. (2003). (A) Black:  $\text{N}_2\text{O}$  data measured at the University of Bern along different ice cores (see Fig. 1). Red: smoothing spline with a cutoff period of 1000 yr calculated according to Enting (1987) through the Bern  $\text{N}_2\text{O}$  data. In contrast to the smoothing spline in Figure 1, this smoothing spline does not include the GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  data. Blue: GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  data (Sowers et al., 2003). Crosses indicate values which are biased by the extraction process. Stars indicate values which we assume to be affected by artefacts. All data are shown on the ( $\text{CH}_4$  synchronised) EDC3 time scale (Appendix A.4) (B). Green: differences between GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  data and the smoothing spline calculated through the Bern  $\text{N}_2\text{O}$  data. Grey: differences between Bern  $\text{N}_2\text{O}$  data and the smoothing spline calculated through the Bern  $\text{N}_2\text{O}$  data. The orange diamond on the right shows the mean of the differences between GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  data and the smoothing spline calculated through the Bern  $\text{N}_2\text{O}$  data, with the orange error bar indicating the 95% confidence interval of the mean and the black error bar indicating the standard deviation of the differences. Note that this standard deviation does not correspond to the reproducibility of the measurement system (see Appendix A.2).

–0.5 ppbv with a 95% confidence interval of [–2.9, 1.9] ppbv. The differences between GISP2 and Bern data have a standard deviation of 11.5 ppbv. We note that the scattering of Bern data around the smoothing spline calculated through the Bern data is of the same order (Fig. 7). Accordingly, the scattering, which is larger than the reproducibility of the measurement system at the University of Bern (see Appendix A.1), may at least partly be caused by the applied method using a smoothing spline. In addition, uncertainties in the  $\text{CH}_4$  synchronisation may add to the differences between GISP2 and Bern data. The  $\text{CH}_4$  synchronisation does for instance not exclude that the high GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  value at around 26 kyr BP corresponds to the high TD values observed slightly earlier. Overall, the GISP2  $\text{N}_2\text{O}$  record is in very good agreement with the Bern data, and the comparison does not indicate a remaining systematic offset in the presented  $\text{N}_2\text{O}$  composite record.

$\text{CH}_4$  records measured at LGGE are systematically lower than those measured at the University of Bern and are, therefore, corrected by +6 ppbv (Spahni et al., 2005).

#### A.3. Measurement technique for dust

The dust concentration was measured with a laser based particle detector which has been described in detail in Ruth et al. (2002). The particle detector has been implemented in an established continuous flow analysis (CFA) system (e.g. Kaufmann et al., 2008; Röthlisberger et al., 2000), where ice core pieces of a cross section of 34 mm × 34 mm and 1 m length are melted continuously along the direction of the ice core. For decontamination reasons only the melt water of the inner of two concentric sections is pumped to the detectors. The dust concentration was recorded at an effective depth resolution of 1 cm (Ruth et al., 2002), however, we here use a smoothing spline with a cutoff period of 2000 yr (Enting, 1987). Gaps in the dust concentration record are due to wrongly calibrated or missing measurements. Note that for the depth interval of the brittle ice (667 to 1002 m) a partial contamination and, thus, too high dust concentrations cannot com-

pletely be ruled out. However, this does not affect the conclusions of this study.

#### A.4. Time scale synchronisation

In order to establish composite records consisting of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  measurements from different ice cores a common time scale is needed. We use the EDC3 gas age scale (Louergue et al., 2007) as a reference and match the gas records of all other ice cores to this time scale.  $\text{CH}_4$  is most suited for such synchronisation, since it is globally well mixed and shows rapid and large natural variations synchronous in all ice cores (Blunier et al., 1998, 2007). Along the EDC  $\text{CH}_4$  record back to 140 kyr BP, we define 47 tie points which represent characteristic events (Fig. 1). Identification of the tie points in the  $\text{CH}_4$  records of all other ice cores and subsequent synchronisation to the EDC ice core leads to the desired common time scale. In order to determine the depth of the tie points we sometimes interpolate (on the depth scale) to the corresponding  $\text{CH}_4$  concentration. The age is linearly interpolated in-between the tie points and linearly extrapolated at the beginnings and ends of fragmentary  $\text{CH}_4$  records. For TD between 50 and 140 kyr BP we use the TALDICE1 time scale (Buiron et al., 2010), since TALDICE1 has been built based on  $\text{CH}_4$  synchronisation to the EDC3 time scale for this time interval. Since the time resolution of the Taylor Dome  $\text{CH}_4$  record is not adequate for some time intervals, we directly synchronise the Taylor Dome  $\text{CO}_2$  record to the Byrd  $\text{CO}_2$  record.

#### Appendix B. Supplementary data

Files containing new  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  data from the TD, NGRIP and EDML ice cores, as well as the smoothing splines of the composite greenhouse gas records are linked to the online version of this paper at doi:10.1016/j.epsl.2010.09.027. The ice core records can also be downloaded from the website of the World Data Center for Paleoclimatology at [www.ncdc.noaa.gov/paleo](http://www.ncdc.noaa.gov/paleo).



## References

- Ahn, J., Brook, E.J., 2007. Atmospheric CO<sub>2</sub> and climate from 65 to 30 ka B.P. *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Ahn, J., Brook, E.J., 2008. Atmospheric CO<sub>2</sub> and climate on millennial time scales during the last glacial period. *Science* 322, 83–85.
- Bertrittella, C., van Huissteden, J., 2009. Uncertainties in modelling CH<sub>4</sub> emissions from northern wetlands in glacial climates: effect of hydrological model and CH<sub>4</sub> model structure. *Clim. Past* 5, 361–373.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dällenbach, A., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H.B., Hammer, C.U., Johnsen, S.J., 1998. Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period. *Nature* 394, 739–743.
- Blunier, T., Spahni, R., Barnola, J.M., Chappellaz, J., Loulergue, L., Schwander, J., 2007. Synchronization of ice core records via atmospheric gases. *Clim. Past* 3, 325–330.
- Bock, M., Schmitt, J., Möller, L., Spahni, R., Blunier, T., Fischer, H., 2010. Hydrogen isotopes preclude marine hydrate CH<sub>4</sub> emissions at the onset of Dansgaard-Oeschger events. *Science* 328, 1686–1689.
- Bond, G., Broecker, W., Johnsen, S., McManus, J., Labeyrie, L., Jouzel, J., Bonani, G., 1993. Correlations between climate records from North-Atlantic sediments and Greenland ice. *Nature* 365, 143–147.
- Bouwman, A.F., Fung, I., Matthews, E., John, J., 1993. Global analysis of the potential for N<sub>2</sub>O production in natural soils. *Glob. Biogeochem. Cycles* 7, 557–597.
- Broecker, W.S., 1998. Paleocirculation during the Last Deglaciation: a bipolar seesaw? *Paleoceanography* 13, 119–121.
- Brook, E.J., Harder, S., Severinghaus, J., Steig, E.J., Sucher, C.M., 2000. On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period. *Glob. Biogeochem. Cycles* 14, 559–572.
- Brook, E.J., Sowers, T., Orchardo, J., 1996. Rapid variations in atmospheric methane concentration during the past 110,000 years. *Science* 273, 1087–1091.
- Bubier, J.L., Moore, T.R., 1994. An ecological perspective on methane emissions from northern wetlands. *Trends Ecol. Evol.* 9, 460–464.
- Buiron, D., Chappellaz, J., Stenni, B., Frezzotti, M., Baumgartner, M., Capron, E., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Masson-Delmotte, V., Montagnat, M., Parrenin, F., Schilt, A., 2010. TALDICE-1 age scale of the Talos Dome deep ice core, East Antarctica. *Clim. Past Discus.* 6, 1733–1776.
- Capron, E., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Schilt, A., Masson-Delmotte, V., Buiron, D., Chappellaz, J., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Oerter, H., 2010. Synchronising EDM and NorthGRIP ice cores using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and CH<sub>4</sub> measurements over MIS 5 (80–123 ka). *Quatern. Sci. Rev.* 29, 222–234.
- Chappellaz, J., Barnola, J.M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., Lorius, C., 1990. Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. *Nature* 345, 127–131.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Kints, S., Dällenbach, A., Barnola, J.M., Schwander, J., Raynaud, D., Stauffer, B., 1997. Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102, 15987–15997.
- Chappellaz, J., Blunier, T., Raynaud, D., Barnola, J.M., Schwander, J., Stauffer, B., 1993. Synchronous changes in atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland climate between 40 kyr and 8 kyr BP. *Nature* 366, 443–445.
- Crutzen, P.J., Bruhl, C., 1993. A model study of atmospheric temperatures and the concentrations of ozone, hydroxyl, and some other photochemically active gases during the glacial, the preindustrial Holocene and the present. *Geophys. Res. Lett.* 20, 1047–1050.
- Dällenbach, A., Blunier, T., Flückiger, J., Stauffer, B., Chappellaz, J., Raynaud, D., 2000. Changes in the atmospheric CH<sub>4</sub> gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1005–1008.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Hvidberg, C.S., Steffensen, J.P., Sveinbjörnsdóttir, A.E., Jouzel, J., Bond, G., 1993. Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. *Nature* 364, 218–220.
- Dansgaard, W., Johnsen, S.J., Clausen, H.B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N.S., Hammer, C.U., Oeschger, H., 1984. North Atlantic climatic oscillations revealed by deep Greenland ice cores. In: Hansen, J.E., Takahashi, T. (Eds.), *Climate Processes and Climate Sensitivity*. American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Denton, G.H., Alley, R.B., Comer, G.C., Broecker, W.S., 2005. The role of seasonality in abrupt climate change. *Quatern. Sci. Rev.* 24, 1159–1182.
- Emmer, E., Thunell, R.C., 2000. Nitrogen isotope variations in Santa Barbara Basin sediments: implications for denitrification in the eastern tropical North Pacific during the last 50,000 years. *Paleoceanography* 15, 377–387.
- Enting, I.G., 1987. On the use of smoothing splines to filter CO<sub>2</sub> data. *J. Geophys. Res.* 92, 10977–10984.
- EPICA Community Members, 2006. One-to-one coupling of glacial climate variability in Greenland and Antarctica. *Nature* 444, 195–198.
- Fischer, H., Behrens, M., Bock, M., Richter, U., Schmitt, J., Loulergue, L., Chappellaz, J., Spahni, R., Blunier, T., Leuenberger, M., Stocker, T.F., 2008. Changing boreal methane sources and constant biomass burning during the last termination. *Nature* 452, 864–867.
- Flückiger, J., Blunier, T., Stauffer, B., Chappellaz, J., Spahni, R., Kawamura, K., Schwander, J., Stocker, T.F., Dahl-Jensen, D., 2004. N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> variations during the last glacial epoch: insight into global processes. *Glob. Biogeochem. Cycles* 18, GB1020. doi:10.1029/2003GB002122.
- Flückiger, J., Dällenbach, A., Blunier, T., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Barnola, J.M., 1999. Variations in atmospheric N<sub>2</sub>O concentration during abrupt climatic changes. *Science* 285, 227–230.
- Flückiger, J., Monnin, E., Stauffer, B., Schwander, J., Stocker, T.F., Chappellaz, J., Raynaud, D., Barnola, J.M., 2002. High-resolution Holocene N<sub>2</sub>O ice core record and its relationship with CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16, 1010. doi:10.1029/2001GB001417.
- Hays, J.D., Imbrie, J., Shackleton, N.J., 1976. Variations in Earth's orbit – pacemaker of Ice Ages. *Science* 194, 1121–1132.
- Huber, C., Leuenberger, M., Spahni, R., Flückiger, J., Schwander, J., Stocker, T.F., Johnsen, S., Landais, A., Jouzel, J., 2006. Isotope calibrated Greenland temperature record over Marine Isotope Stage 3 and its relation to CH<sub>4</sub>. *Earth Planet. Sci. Lett.* 243, 504–519.
- Indermühle, A., Monnin, E., Stauffer, B., Stocker, T.F., Wahlen, M., 2000. Atmospheric CO<sub>2</sub> concentration from 60 to 20 kyr BP from the Taylor Dome ice core, Antarctica. *Geophys. Res. Lett.* 27, 735–738.
- Johnsen, S.J., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N., Steffensen, J.P., Clausen, H.B., Miller, H., Masson-Delmotte, V., Sveinbjörnsdóttir, A.E., White, J., 2001. Oxygen isotope and palaeotemperature records from six Greenland ice-core stations: Camp Century, Dye-3, GRIP, GISP2, Renland and NorthGRIP. *J. Quatern. Sci.* 16, 299–307.
- Kaplan, J.O., Folberth, G., Hauglustaine, D.A., 2006. Role of methane and biogenic volatile organic compound sources in late glacial and Holocene fluctuations of atmospheric methane concentrations. *Glob. Biogeochem. Cycles* 20.
- Kaufmann, P.R., Federer, U., Hutterli, M.A., Bigler, M., Schüpbach, S., Ruth, U., Schmitt, J., Stocker, T.F., 2008. An improved continuous flow analysis system for high-resolution field measurements on ice cores. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8044–8050.
- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., Shearer, M.J., 2002. Atmospheric nitrous oxide: patterns of global change during recent decades and centuries. *Chemosphere* 47, 807–821.
- Kroeze, C., Mosier, A., Bouwman, L., 1999. Closing the global N<sub>2</sub>O budget: a retrospective analysis 1500–1994. *Glob. Biogeochem. Cycles* 13, 1–8.
- Lambert, F., Delmonte, B., Petit, J.R., Bigler, M., Kaufmann, P.R., Hutterli, M.A., Stocker, T.F., Ruth, U., Steffensen, J.P., Maggi, V., 2008. Dust-climate couplings over the past 800,000 years from the EPICA Dome C ice core. *Nature* 452, 616–619.
- Landais, A., Masson-Delmotte, V., Nebout, N.C., Jouzel, J., Blunier, T., Leuenberger, M., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S., 2007. Millennial scale variations of the isotopic composition of atmospheric oxygen over Marine Isotopic Stage 4. *Earth Planet. Sci. Lett.* 258, 101–113.
- Leuenberger, M., Siegenthaler, U., 1992. Ice-age atmospheric concentration of nitrous oxide from an Antarctic ice core. *Nature* 360, 449–451.
- Liu, D., Wang, Y., Cheng, H.R., Lawrence, E., Kong, X., Wang, X., Hardt, B., Wu, J., Chen, S., Jiang, X., He, Y., Dong, J., Zhao, K., 2010. Sub-millennial variability of Asian monsoon intensity during the early MIS 3 and its analogue to the ice age terminations. *Quatern. Sci. Rev.* 29, 1107–1115.
- Loulergue, L., Parrenin, F., Blunier, T., Barnola, J.M., Spahni, R., Schilt, A., Raisbeck, G., Chappellaz, J., 2007. New constraints on the gas age-ice age difference along the EPICA ice cores, 0–50 kyr. *Clim. Past* 3, 527–540.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.M., Raynaud, D., Stocker, T.F., Chappellaz, J., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the past 800,000 years. *Nature* 453, 383–386.
- Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., Stocker, T.F., 2008. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* 453, 379–382.
- Machida, T., Nakazawa, T., Fujii, Y., Aoki, S., Watanabe, O., 1995. Increase in the atmospheric nitrous-oxide concentration during the last 250 years. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2921–2924.
- Martinerie, P., Brasseur, G.P., Granier, C., 1995. The chemical-composition of ancient atmospheres – a model study constrained by ice core data. *J. Geophys. Res. Atmos.* 100, 14291–14304.
- Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., Landais, A., Stievenard, M., Johnsen, S.J., White, J.W.C., Werner, M., Sveinbjörnsdóttir, A., Fuhrer, K., 2005. GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin. *Science* 309, 118–121.
- Minschwaner, K., Carver, R.W., Briegleb, B.P., Roche, A.E., 1998. Infrared radiative forcing and atmospheric lifetimes of trace species based on observations from UARS. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103, 23243–23253.
- Miteva, V., Sowers, T., Brechley, J., 2007. Production of N<sub>2</sub>O by ammonia oxidizing bacteria at subfreezing temperatures as a model for assessing the N<sub>2</sub>O anomalies in the Vostok ice core. *Geomicrobiol. J.* 24, 451–459.
- Monnin, E., Indermühle, A., Dällenbach, A., Flückiger, J., Stauffer, B., Stocker, T.F., Raynaud, D., Barnola, J.M., 2001. Atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations over the last glacial termination. *Science* 291, 112–114.
- Monnin, E., Steig, E.J., Siegenthaler, U., Kawamura, K., Schwander, J., Stauffer, B., Stocker, T.F., Morse, D.L., Barnola, J.M., Bellier, B., Raynaud, D., Fischer, H., 2004. Evidence for substantial accumulation rate variability in Antarctica during the Holocene, through synchronization of CO<sub>2</sub> in the Taylor Dome, Dome C and DML ice cores. *Earth Planet. Sci. Lett.* 224, 45–54.
- Nevison, C.D., Weiss, R.F., Erickson, D.J., 1995. Global oceanic emissions of nitrous oxide. *J. Geophys. Res. Oceans* 100, 15809–15820.
- NGRIP Members, 2004. High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. *Nature* 431, 147–151.
- Pepin, L., Raynaud, D., Barnola, J.M., Loutre, M.F., 2001. Hemispheric roles of climate forcings during glacial-interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments. *J. Geophys. Res. Atmos.* 106, 31885–31892.
- Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.-Y., Lorius, C., Pepin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* 399, 429–436.
- Ramaswamy, V., Boucher, O., Haigh, J., Hauglustaine, D., Haywood, J., Myhre, G., Nakajima, T., Shi, G.Y., Solomon, S., 2001. Radiative forcing of climate change. In:

- Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A. (Eds.), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Rohde, R.A., Price, P.B., Bay, R.C., Bramall, N.E., 2008. In situ microbial metabolism as a cause of gas anomalies in ice. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 105, 8667–8672.
- Röthlisberger, R., Bigler, M., Hutterli, M., Sommer, S., Stauffer, B., Junghans, H.G., Wagenbach, D., 2000. Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores. *Environ. Sci. Technol.* 34, 338–342.
- Ruth, U., Wagenbach, D., Bigler, M., Steffensen, J.P., Röthlisberger, R., Miller, H., 2002. High-resolution microparticle profiles at NorthGRIP, Greenland: case studies of the calcium–dust relationship. *Ann. Glaciol.* 35, 237–242.
- Ruth, U., Barnola, J.M., Beer, J., Bigler, M., Blunier, T., Castellano, E., Fischer, H., Fundel, F., Huybrechts, P., Kaufmann, P., Kipfstuhl, S., Lambrecht, A., Morganti, A., Oerter, H., Parrenin, F., Rybak, O., Severi, M., Udisti, R., Wilhelms, F., Wolff, E., 2007. “EDML1”: a chronology for the EPICA deep ice core from Dronning Maud Land, Antarctica, over the last 150 000 years. *Clim. Past* 3, 475–484.
- Schilt, A., Baumgartner, M., Blunier, T., Schwander, J., Spahni, R., Fischer, H., Stocker, T.F., 2010. Glacial–interglacial and millennial-scale variations in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 800,000 years. *Quatern. Sci. Rev.* 29, 182–192.
- Schmittner, A., Galbraith, E.D., 2008. Glacial greenhouse-gas fluctuations controlled by ocean circulation changes. *Nature* 456, 373–376.
- Schwander, J., Sowers, T., Barnola, J.M., Blunier, T., Fuchs, A., Malaize, B., 1997. Age scale of the air in the summit ice: implication for glacial–interglacial temperature change. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102, 19483–19493.
- Severinghaus, J.P., Beaudette, R., Headly, M.A., Taylor, K., Brook, E.J., 2009. Oxygen-18 of O<sub>2</sub> records the impact of abrupt climate change on the terrestrial biosphere. *Science* 324, 1431–1434.
- Sowers, T., 2001. N<sub>2</sub>O record spanning the penultimate deglaciation from the Vostok ice core. *J. Geophys. Res. Atmos.* 106, 31903–31914.
- Sowers, T., Alley, R.B., Jubenville, J., 2003. Ice core records of atmospheric N<sub>2</sub>O covering the last 106,000 years. *Science* 301, 945–948.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T.F., Loulergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., 2005. Atmospheric methane and nitrous oxide of the late Pleistocene from Antarctic ice cores. *Science* 310, 1317–1321.
- Stauffer, B., Flückiger, J., Monnin, E., Schwander, J., Barnola, J.M., Chappellaz, J., 2002. Atmospheric CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O records over the past 60,000 years based on the comparison of different polar ice cores. *Ann. Glaciol.* 35, 202–208.
- Stenni, B., Buiron, D., Frezzotti, M., Albani, S., Barbante, C., Bard, E., Barnola, J.M., Baroni, M., Baumgartner, M., Bonazza, M., Capron, E., Castellano, E., Chappellaz, J., Delmonte, B., Falourd, S., Genoni, L., Iacumin, P., Jouzel, J., Kipfstuhl, J., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Maggi, V., Masson-Delmotte, V., Mazzola, C., Minster, B., Montagnat, M., Mulvaney, R., Narcisi, B., Oerter, H., Parrenin, F., Petit, J.R., Ritz, C., Scarchilli, C., Schilt, A., Schüpbach, S., Schwander, J., Selmo, E., Severi, M., Stocker, T.F., Udisti, R., submitted for publication. The expression of the bipolar climate seesaw around Antarctica during the last deglaciation. *Nature Geoscience*.
- Stocker, T.F., 1998. Climate change – the seesaw effect. *Science* 282, 61–62.
- Stocker, T.F., Johnsen, S.J., 2003. A minimum thermodynamic model for the bipolar seesaw. *Paleoceanography* 18, 1087. doi:10.1029/2003PA00092.
- Suthhof, A., Ittekkot, V., Gaye-Haake, B., 2001. Millennial-scale oscillation of denitrification intensity in the Arabian Sea during the late Quaternary and its potential influence on atmospheric N<sub>2</sub>O and global climate. *Glob. Biogeochem. Cycles* 15, 637–649.
- Voelker, A.H.L., 2002. Global distribution of centennial-scale records for Marine Isotope Stage (MIS) 3: a database. *Quatern. Sci. Rev.* 21, 1185–1212.
- Volk, C.M., Elkins, J.W., Fahey, D.W., Dutton, G.S., Gilligan, J.M., Loewenstein, M., Podolske, J.R., Chan, K.R., Gunson, M.R., 1997. Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations. *J. Geophys. Res. Atmos.* 102, 25543–25564.
- WMO, 2009. WMO Greenhouse Gas Bulletin, No. 5. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Using Global Observations through 2008. World Meteorological Organization. 4 pp.
- Wolff, E.W., Fischer, H., Röthlisberger, R., 2009. Glacial terminations as southern warmings without northern control. *Nat. Geosci.* 2, 206–209.





**Annexe 6.** Sub-millennial climate variability during MIS 11 revealed by high resolution EPICA Dome C isotopic data – A comparison with the Holocene (Pol et al., submitted to CP.)

**Sub-millennial climate variability during MIS 11 revealed by high resolution EPICA Dome C isotopic data – A comparison with the Holocene**

K. Pol, M. Debret, V. Masson-Delmotte, E. Capron, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, S. Johnsen, J. Jouzel, A. Landais, B. Minster, B. Stenni

*Submitted to Climate of the Past*

*Abstract:*

We expand here the description of the Antarctic temperature variability during the long interglacial period occurring ~400 thousand years before present (Marine Isotopic Stage, MIS 11). This is achieved thanks to new detailed deuterium measurements conducted on the EPICA Dome C ice core, Antarctica, with a ~50 year temporal resolution. Despite an ice diffusion length reaching ~8cm at MIS 11 depth, the data allow to highlight a variability at multi-centennial scale for MIS 11, as it has already been observed for the Holocene (MIS 1). Differences between MIS 1 and MIS 11 are shown regarding the links between multi-millennial trends and sub-millennial variability. During MIS 11, we evidence an increased variability and a shift in the periodicities of EPICA Dome C deuterium at the onset of the final cooling phase, with stronger millennial to multi-millennial variability. Our findings are robust with respect to sensitivity tests on MIS 11 duration.



**1 Sub-millennial climate variability during MIS 11 revealed by high**  
**2 resolution EPICA Dome C isotopic data – A comparison with the Holocene.**

3  
4 K. Pol<sup>1\*</sup>, M. Debret<sup>2</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, E. Capron<sup>1</sup>, O. Cattani<sup>1</sup>, G. Dreyfus<sup>1,3</sup>, S.  
5 Falourd<sup>1</sup>, S. Johnsen<sup>4</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, A. Landais<sup>1</sup>, B. Minster<sup>1</sup>, B. Stenni<sup>5</sup>.

6  
7 <sup>1</sup>Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, IPSL, CEA CNRS UVSQ, CEA  
8 Saclay, L'Orme-des-Merisiers, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex, France .

9 \*Corresponding author: Ph: +33 1 69 08 27 02 / Fax: +33 1 69 08 77 16 / Email:  
10 [katy.pol@lsce.ipsl.fr](mailto:katy.pol@lsce.ipsl.fr).

11 <sup>2</sup>Laboratoire De Morphodynamique Continentale et Côtière – UMR CNRS 6143, Bât IRESE  
12 A, Département de Géologie, Université de Rouen, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France.

13 <sup>3</sup>Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, NJ, USA.

14 <sup>4</sup>Centre for Ice and Climate, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Juliane Maries  
15 Vej 30, DK-2100 Copenhagen, Denmark.

16 <sup>5</sup>Università di Trieste, Dipartimento di Scienze Geologiche, Ambientali e Marine, Via E.  
17 Weiss 2, 34127 Trieste, Italy.

18  
19 Keywords : water stable isotopes, ice cores, Antarctica, climate variability, isotopic diffusion,  
20 Holocene, Marine Isotope Stage 11.

## **Abstract**

We expand here the description of the Antarctic temperature variability during the long interglacial period occurring ~400 thousand years before present (Marine Isotopic Stage, MIS 11). This is achieved thanks to new detailed deuterium measurements conducted on the EPICA Dome C ice core, Antarctica, with a ~50 year temporal resolution. Despite an ice diffusion length reaching ~8cm at MIS 11 depth, the data allow to highlight a variability at multi-centennial scale for MIS 11, as it has already been observed for the Holocene (MIS 1). Differences between MIS 1 and MIS 11 are analysed regarding the links between multi-millennial trends and sub-millennial variability. The EPICA Dome C deuterium record shows an increased variability and a shift in the observed periodicities at the onset of the final cooling phase of MIS 11, with stronger millennial to multi-millennial variability. Our findings are robust with respect to sensitivity tests on somewhat uncertain MIS 11 duration.

## 1. Introduction

Past interglacials, free from human impact on climate, are nowadays well documented thanks to long available climatic records such as marine sediment (Lisiecki and Raymo, 2005) or ice cores (Jouzel et al., 2007; Loulergue et al., 2008; Spahni et al., 2005; Lüthi et al., 2008 ; Siengenthaler et al., 2005) and offer the possibility to study the natural climate variability during warm periods (Tzedakis et al., 2009). Improving the knowledge of their dynamics is expected to provide a better understanding of the past and future evolution of our present warm climatic period: the Holocene, whose natural course is disturbed by anthropogenic forcings (IPCC, 2007). In this context, the challenge consists to find the most appropriate past interglacial for a comparison with the Holocene. Occurring in an orbital configuration close to the actual one (low eccentricity) around 400 thousands of years ago (hereafter noted ka), Marine Isotope Stage (MIS) 11 was proposed to be a good candidate thanks to a high correlation between the mean 65°N June insolations of MIS 1 (or Holocene) and 11 (Loutre and Berger, 2000, 2003). Although the Antarctic temperature derived from the EPICA Dome C (EDC) isotopic data (Jouzel et al., 2007) exhibits values up to +2°C higher than the mean value for present day (at the MIS 11 maximum dated around 406 ka, by the EDC3 chronology, (Parrenin et al., 2007), the concentrations in CO<sub>2</sub> (Siengenthaler et al., 2005) and CH<sub>4</sub> (Spahni et al., 2005) reach similar levels, around 280 ppm and 710 ppb respectively, during MIS 11 and pre-industrial period. Moreover recent sea-level records (Bowen, 2010; Rohling et al., 2010) converge towards an estimation of sea-level at ~400 ka comparable with the actual one, as it was previously suggested by McManus et al. (2003) and Waelbroeck et al. (2002) and modelled by Bintanja et al. (2005).

The climatic contexts of MIS 1 and 11 thus present interesting similarities. However controversies have emerged regarding the orbital alignment of the two interglacials with



implications for the prediction of the MIS 1 duration. The debate summarized in Tzedakis (2010) arises from the choice of aligning either precession (Loutre and Berger, 2000, 2003; Ruddimann, 2005, 2007) or obliquity (EPICA-community-members, 2004; Masson-Delmotte et al., 2006) for the synchronisation of the two interglacials. A recent marine study (Dickson et al., 2008) tends to support the alignment of obliquity; nevertheless the double-peak precession configuration of MIS 11 still contrasts with the orbital context of MIS 1 marked by a single precession maximum. A careful comparison with earlier past interglacials now points out MIS 19 as the warm climatic period with the closest orbital configuration to the Holocene one (Pol et al., in press; Rohling et al., 2010; Tzedakis, 2010). The study of MIS 19 remains difficult due to age scale uncertainties as well as the lack of high resolution records (Pol et al., in press). Instead, MIS 11 offers the ability to document at high resolution natural climate variability along the longest interglacial recorded since one million years ago and the establishment of the 100 kyr (thousands of years) glacial-interglacial cycles (Bintanja et al., 2005; Jouzel et al., 2007; Lisiecki and Raymo, 2005).

While earlier comparisons of MIS 11 and Holocene focused on the analysis of their trends or amplitudes (EPICA-community-members, 2004; Masson-Delmotte et al., 2006), we propose here to analyse the Antarctic high frequency climate variability along these two periods. Our study relies on new high resolution measurements of water stable isotopes ratios (deuterium/hydrogen ratio expressed as  $\delta D$ ) conducted on the EDC ice core, which have improved the temporal resolution for MIS 11 (section 2). The new resolution, close to the Holocene one ( $\sim 20$  years), allows us to compare the sub-millennial climatic variability of these two interglacials through spectral analyses of  $\delta D$  and therefore temperature fluctuations, in relationship with the long term trends. Section 3 is dedicated to the description of the methods before presenting the results (section 4) and the variability analyses (section 5) in details. Spectral analyses are obviously highly dependent on the age-scale and on the

estimation of MIS 11 duration. As differences have been reported between the EDC3 chronology (Parrenin et al., 2007) used in Jouzel et al. (2007) and other age-scales (Kawamura et al., 2010; Lisiecki and Raymo, 2005), we perform sensitivity tests for different MIS 11 durations, compatible with orbital constraints derived from available and new EDC air data records, and discuss the robustness of our variability analyses. At last, we investigate the possible mechanisms at the origin of the observed  $\delta D$  variability during MIS 1 and 11 periods (section 6).

## **2. Material**

The EDC site in East Antarctica (75°06'S, 123°21'E) has provided ~3260 m of ice core. A long  $\delta D$  record unveiling ~800 ka of local temperature variations (Jouzel et al., 2007) is available thanks to the measurements of 5800 samples coming from the continuous cut of the core every 55 cm, called “bag samples”. In central Antarctica, the climatic information imprinted in surface snow stable isotope composition is affected by post deposition processes such as firn diffusion and wind scouring. Detailed signal to noise studies conducted at Vostok have shown an effective preservation of the climate signal at a temporal resolution of ~20 years (Ekaykin et al., 2002). In EDC, the 55 cm sampling allows to document the Holocene climate variability at this temporal step of ~20 years (Masson-Delmotte et al., 2004). Due to ice thinning past interglacials are described at a lower temporal resolution than for Holocene by the bag samples. A second cut of the EDC core providing 11 cm long samples, called “fine samples” (Pol et al., in press), increases the depth resolution by a factor of 5 thus improving the temporal resolution for stable isotope records over past interglacials. Here, the MIS 11 stable isotope variability initially documented with a time resolution of ~220 years by bag  $\delta D$  data (Jouzel et al., 2007) is now accessible at a time resolution

of ~45 years thanks to the new high resolution  $\delta D$  measurements, conducted on 770 fine samples between depths of ~2694 and 2779 m. Referring to the threshold of -403 ‰ as an arbitrary definition of Antarctic warm periods (related to the minimum 300 year average  $\delta D$  value observed over the past ~12 ka, EPICA-community-members, 2004), the MIS 11 warm Antarctic phase is found in the depth interval from ~2699 to 2779m. This interval is dated between ~395 to 426.7 ka, according the official time-scale for the EDC core (EDC3 by Parrenin et al., 2007), with an uncertainty of ~6kyr on absolute ages and of  $\pm 20$  % on MIS11 duration (estimated at ~32 kyr). Here, we have extended the study up to ~2694 m in order to also depict the glacial inception. The time interval of the study thus ranges from ~392.5 to 426.7 ka.

### 3. Methods

#### 3.1. Deuterium measurements

The method for deuterium analysis is the same as for the original bag samples measurements. Water is reduced on uranium to form  $H_2$  gas as described in Vaughn et al. (1998) for measuring the fine samples, including ~30 % replicate measurements. Data are given with an analytical accuracy of  $\pm 0.5$  ‰ at  $1\sigma$ . The coherency during the MIS 11 period between the bag and fine samples can be checked with the calculation of an averaged signal on 5 fine cut data. The signal derived from the individual bag samples is statically less accurate (0.5 ‰ at  $1\sigma$ ) than the averaged signal ( $\pm 0.23$  ‰ at  $1\sigma$ ) which benefits from an experimental noise reduced by a factor of  $\sqrt{5}$ , thanks to the 5 measurements used for its establishment instead of one for the bag samples profile, over the same 55cm depth interval.

### 3.2. Correction for isotopic diffusion

Water stable isotopes undergo firn and ice isotopic diffusion. After snow deposition, such processes gradually smooth isotope profiles by removing the highest frequency climatic information first during the firnification (Neumann and Waddington, 2004) and then in the solid ice (Ramseier, 1967). In the upper part of the firn, direct exchanges between snow water molecules and vapour, involving sublimation-condensation processes, erase high frequency isotopic variations. In solid ice, smoothing results from the temperature-dependent molecular diffusivity of water stable isotopes causing self diffusion inside ice crystals.

Diffusion models can be applied to a given ice core to evaluate the smoothing of isotope profiles using the diffusion length  $\sigma$  (characteristic length in cm of an ice layer affected by the smoothing at a given depth), and to reconstruct the original amplitude of climatic variations (back diffused signals). Here we use the Johnsen et al. (2000) method, with the implementation of the parameters suitable for the EDC core (see Pol et al., in press), on our new  $\delta D$  data. A spectral analysis with respect to depth (cycles/m) of the high resolution signal is performed and the associated red noise of the power spectrum is translated into a diffusion length. This relies on the following equation  $A = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\sigma^2 \cdot k^2\right)$ , which links the amplitude of a given harmonic cycle  $A$  recorded in the data and altered by the diffusion within the ice, to the initial amplitude  $A_0$  (with  $\sigma$  the diffusion length and  $k$  the wave number associated to the harmonic cycle). The empirical diffusion length at the MIS 11 depth, estimated here to be ~8 cm thanks to our high resolution data, allows to reconstruct the original amplitude of climatic variations recorded in the isotopic signal.

As already mentioned, we cannot expect to preserve climatic information below ~20 years in central Antarctica considering post depositional processes (Ekaykin et al., 2002), even though the bag samples are supposed to describe the Holocene at a better temporal resolution (from 8

years at the top of the core to 18 years at ~12 ka depth). The isotopic diffusion occurring in the upper part of the core only affects the part of the signal that is supposed to highlight periodicities lower than 20 years. Therefore the isotopic diffusion is considered insignificant for the Holocene record studied here.

### 3.3. Variance analysis

To characterize the new information about MIS 11 climatic variability revealed by the high resolution EDC  $\delta D$  data, we first re-sample our signals (the original and the back-diffused ones) on a regular time-step of 50 years. For the comparison between MIS 11 and 1, a 20 year time-step is chosen for the Holocene  $\delta D$ . The long term trends, calculated using a Singular Spectrum Analysis (SSA method) and representing multi-millennial scale climatic variations, are subtracted from the signals to focus on the millennial to sub-millennial scale variability (<5000 years). The variance of the signals is then described using a running standard deviation calculated on the de-trended signals, over 3 kyr from the past to the next 1.5 kyr at a given time point. This time period is an arbitrary choice for describing the high frequency variability on a millennial scale; it is constrained by the duration of MIS 1 and the temporal resolution available for MIS 11. Other tests have been performed using shorter or longer reference lengths without changing the principal features described in section 5.1. In order to compare the variability with the trends, we have calculated coherently with the running standard deviation a running average of the trends over each 3 kyr interval.

### 3.4. Spectral analysis

To examine the frequency distribution of the isotopic record, we also perform spectral analyses of our re-sampled and de-trended original  $\delta D$  signals. We will not discuss in the next the same analysis on the MIS 11 back-diffused signal as it does not provide any supplementary information on the power spectra. Here we use the wavelet analysis method particularly well adapted for describing non-stationarities or changes in frequency and magnitude (Torrence and Compo, 1998), common characteristics of climatic records. This method (mathematical formalization described in Debret et al. (2007) is used to decompose, for different exploratory scales, a signal in a sum of small wave functions of finite length that are highly localized in time, unlike the classical Fourier transform which explores the complete length of the signal and separates it into infinite-length sine-wave functions. Resulting in a loss of time information, the Fourier analysis thus fails to detect the time variable statistical properties of stochastic processes.

To avoid edge effects and spectral leakage produced by the finite length of the time series, these last ones were zero-padded to twice the data length. However this leads to underestimate the lowest frequencies near the edges of the spectrum. It is thus requested to assess the areas (known as cones of influence) which delineate the parts of the spectrum where estimated energy bands are likely to be less powerful than they actually are. For all local wavelet spectra, Monte Carlo simulations are then used to assess the statistical significance of peaks. The background noise for each signal is firstly separated and estimated using singular spectrum analysis. Secondly an autoregressive modelling is performed for each noise time series to determine the AR(1) stochastic process against which the initial time series has to be tested. The estimated power spectra are here tested against a background white noise ( $AR(1)=0$ ) and the confidence levels are taken above 95 % of this white noise.



#### 4. Results

Figure 1 (panel a) displays the results from our new high resolution  $\delta D$  measurements (black) for MIS 11 depths (from 2694 to 2799m), confronted to the initial low resolution  $\delta D$  signal (red), published in EPICA-community-members (2004) and in Jouzel et al. (2007). The new high resolution data confirm the general trend exhibited by the red curve, from the first Antarctic Isotope Maximum (AIM) event - also exhibited by the  $CO_2$  (Spahni et al., 2005) and  $CH_4$  (Loulergue et al., 2008) records - is observable at  $\sim 2775$  m; it is followed by a slow warming and a plateau between depths of  $\sim 2770$  to  $2750$  m; the maximum of  $\delta D$  is reached at  $\sim 2735$  m before the beginning of the cooling phase. The comparison over the same 55 cm depth interval between the “calculated” signal (black) derived from high resolution data (see section 3.1) and the previous low resolution profile (red) shows a good agreement over the full period, within their respective accuracy (refer to the section 3.1), and confirm the robustness of the measurements. Differences of 1‰ in average and up to 2‰ can be nevertheless observed during the warming phase, over depth intervals ranging between 2640 and 2646 m or 2660 and 2666 m. In parallel, the new data have been used for the calculation of the EDC  $\delta D$ -excess during MIS 11 (Raynaud et al., in prep). The quality of the new high resolution  $\delta D$  measurements is confirmed by stronger correlation with  $\delta^{18}O$  bag data (not published yet) over the MIS 11 period ( $R^2=0.98$  using the average of the detailed  $\delta D$  data versus 0.97 using the initial bag  $\delta D$  data), as well as by the smaller dispersion with respect to this linear regression ( $\sim 0.8$  versus  $1.1$  ‰). This comforts us in the reliability of our new deuterium measurements.

Thereafter we focus on the added information brought by the high resolution  $\delta D$  data and the signal is regarded with respect to time. The reference time-scale for the EDC core is the EDC3 chronology established by Parrenin et al. (2007). Figure 1 panel c displays the high

resolution  $\delta D$  signal on the corresponding time interval from ~392 to ~427 ka. The signal corrected for isotopic diffusion is shown in grey and exhibits increased amplitudes of variability up to 2 ‰.

## **5. Variability analysis: MIS 1 and 11 comparison**

Our new  $\delta D$  data for MIS 11 now enable a detailed comparison of climate variability below millennial scale during MIS 1 and 11 thanks to the comparable temporal resolutions of ~45 years and ~20 years respectively. The Holocene is scrutinized from the present day to 11.7ka. (beginning of the plateau or AIM 1 just after the Antarctic Cold Reversal, Jouzel et al., 1995, 2001); the MIS 11 from 397 to 421 ka, to avoid the difficulty of correctly capturing both the AIM event around ~425 ka (Figure 1 panel c) and the abrupt cooling after 397 ka using the SSA method. Panels a of Figure 2 display the re-sampled  $\delta D$  signals (initial ones in black and the MIS 11 back diffused one in grey) and the calculated trends (red) over the two interglacials. The signals are centred on their respective mean value, ~ -396 ‰ for the Holocene and ~ -391 ‰ for the MIS 11, with a  $\delta D$  difference of 5 ‰ corresponding to a ~0.8°C temperature gradient according to the modern spatial slope of 6 ‰ per °C (Masson-Delmotte et al., 2008) in East Antarctica. While this modern spatial slope is of current use for interpreting glacial-interglacial changes (Jouzel et al., 2003, 2007), the magnitude of the variability for present-day or warmer conditions may be underestimated (by typically 30 %), as suggested by isotope modelling studies for present day interannual variability (Schmidt et al., 2007) or for projections towards a warmer CO<sub>2</sub> world (Sime et al., 2008).

The comparison of the long term trends first allows to characterize the corresponding multi-millennial climate variability (>5000 years) over the two focused periods and to depict two different evolutions. The Holocene exhibits two successive plateaus, one between 10 and 11.7

ka characterized by a  $\delta D$  anomaly of  $\sim +4$  ‰ and the second one from the present day to 5.5 ka, at the Holocene mean level. In contrast, MIS 11 presents a slow  $\delta D$  increase between 413 and 421 ka followed by a rapid warming that reaches a  $\delta D$  optimum at  $\sim 407$  ka of  $\sim +2$  ‰ above the MIS 11 mean value level, before finally entering its cooling phase. The relationship between these long term trends and the high frequency climate variability of our two interglacials is then documented by a variance and a spectral analysis, following the methods described in sections 3.3 and 3.4.

### 5.1. Variance analysis

By subtracting the red signal to the black one (Figure 2 panels a), one can then access to the millennial to sub-millennial scale variability as represented on panels b of Figure 2. The remaining signal gives information on the amplitude of variations characteristic of both periods. Even after the correction for isotopic diffusion (see section 3.2), the MIS 11  $\delta D$  signal characterized by a maximal amplitude of variations of  $\sim 7$  ‰ does not reach the level of variability exhibited during the Holocene one (up to  $\sim 10$  ‰). This difference partly arises from the Holocene temporal resolution more than twice higher than for MIS 11. When re-sampling the Holocene every 50 years as done for MIS 11, the amplitude of MIS 1 variation is reduced to 8 ‰.

In order to go beyond the problem of variability levels, we compare the evolution of sub-millennial climate variability (Figure 2 panels c) by calculating a running standard deviation over 3 ka of the panels b signals (see section 3.3). The lower variability for MIS 11 is again clearly depicted with values oscillating around 2 ‰ (up to 2.5 ‰ after back diffusion correction in grey) against 3.5 ‰ for MIS 1. For the description of the variability evolution, the noticeable points of standard deviation slope changes are labelled by letters ordered from

the past to the present. The Holocene variability first shows a progressive increase of  $\sim 0.6\text{‰}$  from point 1.A to 1.B. Then the variability decreases (until the point 1.C) before reaching a quite stable level (albeit with a weak increase during the last 5 ka). The MIS 11 pattern of variability is characterized by a non-stable area followed by a quickly increasing variability (by  $1\text{‰}$  between 11.A to 11.B) with a maximal running standard deviation value of  $\sim 2.5\text{‰}$  hold until the point 1.C. The variability then decreases by  $0.5\text{‰}$  (from 11.C to 11.D) before progressively increasing again at the end of MIS 11. Except for the overall level of variability, the pattern remains unchanged when taking into account isotopic diffusion (grey curve). Therefore only the original signal (in black) is discussed in the rest of the study.

These changes of millennial to sub-millennial-scale variability can be linked to the long term trend by plotting (panels d Figure 2) the running standard deviation with respect to a running average over 3kyr of each interglacial  $\delta D$  signal trend. This approach highlights the progressive increase of the Holocene variability (from 1.A to 1.B) occurring during the cooling phase between the two plateaus. In contrast, its decrease until 1.C is linked to the slow Mid-Holocene warming. For MIS 11, the noticeable increase of variability between 11.A to 11.B begins just before the optimum of the  $\delta D$  signal. The highest value of the standard deviation is maintained stable during the beginning of the cooling phase. After an abrupt decrease (from 11.C to 11.D), the variability keeps increasing during the final cooling phase at the end of MIS 11. Despite a symmetrical aspect of the  $\delta D$  trend on each side of the MIS 11 optimum (comparable increasing and decreasing trends), the sub-millennial variability exhibits a clear shift between the warming and the cooling phases. MIS 11 presents thus a higher level of variability during all the cooling phases, even after its abrupt decrease (from 11.C to 11.D). This feature is comparable to the Holocene increasing variability observed during the short cooling between its two plateaus. This highlights a difference in terms of climate dynamics between cooling and warming phases.

## 5.2. Spectral Analysis

We now perform a spectral analysis of the de-trended signals (displayed on Figure 2 panels b, black) for each interglacial focused period described (Figure 3) using the wavelets analysis method (see section 3.4). The difference of temporal resolution between MIS 1 and 11 implies a different available range of frequencies for our two interglacial periods (25 to 10 kyr<sup>-1</sup> for MIS 1 and 11 respectively corresponding to 40 and 100 year cycles). For the present comparison we focus on multi-centennial variability which is accessible with the 50 year resolution of MIS 11 data. Due to the diffusion (characterized by a ~8cm diffusion length at MIS 11 depth, see section 3.2) all the periodicities under ~130 years are lost in the spectral signal. Figure 3 displays the time continuous spectra of the two interglacials.

We can first observe a millennial to multi-centennial scale variability for both interglacials. The Holocene is marked by significant periodicities from 150 to ~300 years punctually present over the full period. The multi-centennial scale variability is less pronounced over the full MIS 11 spectrum with only one significant periodicity of ~500 years detected at ~406 ka (based on EDC3 chronology). At the same time, the millennial scale variability becomes more present with significant periodicities from ~1100 to ~1400 years. This transition phase in the MIS 11 variability coincides with the beginning of the cooling phase when regarding the general trend (Figure 2 panel a). The previous observation of high and increasing amplitudes of variations during this period (after 11.B, see section 5.1) can thus be attributed to the onset of millennial variability. The multi-millennial scale variability presents in the same way a major transition at ~406 ka with a continuous periodicity of ~3400 years present during the first part of the MIS 11 (from ~421 to 406 ka) shifting towards ~2500 years at the end of the period. Altogether these results highlight the establishment of a new mode of climatic variability during the final cooling phase of MIS 11, as firstly noted in the variance analysis.

By comparison, a small transition in the MIS 1 millennial scale variability can also be detected at ~5.5 ka with a ~950 year periodicity changing into a ~800 year cycle. This corresponds to the beginning of the second plateau of the Holocene (see Figure 2 panel a) which is also marked by amplitudes of variations progressively decreasing (segment 1.B to 1.C) before reaching a stable level of variability (section 5.1).

### 5.3. Sensitivity to uncertainties on MIS 11 duration

The previous comparison between MIS 1 and 11 climate variability features is constrained by their durations, here estimated by the EDC3 chronology (Parrenin et al., 2007). Referring to the -403‰ level for the definition of an interglacial in the EDC core (see section 2, EPICA-community-members, 2004) the EDC3 age-scale estimates that MIS 1 has lasted ~12 kyr so far, consistently with the new EDC chronology established back to 50 ka (Lemieux-Dudon et al., 2010), derived from a new inverse method for ice core dating (Lemieux-Dudon et al., 2009). The estimate for MIS 11 duration is of ~32 kyr with a given uncertainty of  $\pm 20\%$  ( $\pm 6.4$  kyr). With an added difficulty of comparing different type of records that use different references for delineating the interglacial periods, the Lisiecki and Raymo (2005) chronology for marine sediment cores establishes the beginning of MIS 1 at ~11ka and evaluates the benthic MIS 11 duration of 20 kyr between 398 and 418 ka (with an uncertainty of 4 kyr on absolute ages), suggesting a shorter MIS 11 than depicted in EDC3 for Antarctic temperature. In parallel, Kawamura et al. (2010) have recently extended an orbital  $\delta O_2/N_2$  chronology for the Antarctic Dome Fuji (DF) core, first established for the past 360 kyr (Kawamura et al., 2007), back to 470 ka. They obtain a MIS 11 duration of ~9 kyr shorter. Such differences between MIS 11 length estimates lead us to perform sensitivity tests on MIS 11 duration and



evaluate the impacts on MIS 11 climate variability using the same variance and spectral analyses as before (see section 5).

Considering  $O_2/N_2$  ratios measured in trapped air of ice cores as direct tools (free from the usual  $\Delta$ age between gas and ice) for the establishment of orbital tuning chronology (Bender, 2002), we have used EDC  $O_2/N_2$  unpublished data (Dreyfus et al., in prep) to test two others age scales for MIS 11 (Figure 1 panel c). By synchronising arbitrary the mean 75°S insolation curve to the EDC  $O_2/N_2$  record (as done in Dreyfus et al., in prep), we produce a first age-scale which shortens our MIS 11 signal by ~4kyr, now dated between 395.2 and 425.7 ka (Figure 1 panel d, hereafter Test1). Such a reduced duration was also tested in Rohling et al. (2010) and remains within the uncertainty range of the EDC3 time-scale. A second age-scale test can be produced by fitting the EDC3 with the orbital DF chronology, reducing in larger proportions the MIS11 duration by ~8.5 kyr, between 400.5 to 426 ka (Figure 1 panel e, hereafter Test2).

Focusing on the same part of the MIS 11 signal as in section 5, the variability is then analysed on the corresponding reduced time-intervals ranged from 399 to 421.3 ka and from 403.7 to 420 ka for Test 1 and 2 (Figure 2). The impacts of Test 1 on MIS 11 variability analysis are globally negligible compared to the previous results obtained with the EDC3 age-scale. The amplitude of variations (panel b) is hardly affected; the running standard deviation (panel c) and its evolution with respect to trend (panel d) logically exhibit an overall similar pattern as the one produced using the EDC3 age-sale. By contrast, the significant shortening of the MIS 11 duration by Test 2 drops the level of variability by 1.5 ‰. The running standard deviation is then affected and presents values of 0.3 ‰ lower in average than using the original signal. Its evolution with respect to the trend is impacted with less pronounced changes of variability levels (between 11.A and 11.B, 11.C and 11.D, panel d). But both for Test 1 and Test 2, the

panels d show that the main features described in section 5.1 remain unchanged, showing that the age-scale uncertainties do not affect our main conclusions regarding changes in variance. The spectral analysis is more impacted by the reductions of MIS 11 durations (Figure 3). First, the distinct transition in multi-millennial variability occurring at ~406 ka observed on the EDC3 signal becomes more diffuse with only one significant periodicity of ~3200 years, with Test 1; this periodicity becomes insignificant using Test 2. The MIS 11 pattern of multi-millennial climate variability is clearly affected by uncertainties on MIS 11 duration. Second the significant periodicities at millennial to multi-centennial scale are preserved but with values slightly shifted (~1400 turning into ~960 years and ~500 into ~320 years between EDC3 chronology and Test 2). Altogether, our sensitivity tests confirm the robustness of a changing climate dynamics at the onset of the final MIS 11 cooling phase.

## **6. Discussion**

We now discuss the links between the variability features highlighted in the  $\delta D$  signals of MIS 1 and 11, natural climate forcings and internal climate variability. While long term changes have classically been attributed to the climate system response to orbital forcing, the drivers of millennial to sub-millennial variability involve external forcings such as solar and volcanic activities, as well as internal climate dynamics implying the oceanic and atmospheric components (as further discussed in the following sub-sections). In particular we can question the influence of local processes such as precipitation intermittency, moisture origin, evaporation conditions in relationship with atmospheric circulation and austral ocean surface conditions on Antarctic  $\delta D$  records.

As the Holocene benefits from a substantial documentation, we first link the results of MIS 1 spectral analysis with the available literature. Assuming that the patterns of forcings and

internal modes of variability described over the last 12kyrs were also at play during MIS 11, we can then suggest that the same mechanisms are involved during MIS 11. However due to the uncertainties on MIS 11 duration which impact the significant periodicities highlighted thanks to our high resolution  $\delta D$  data, the parallel between MIS 1 and 11 climate forcings remains difficult to establish. The discussion is thus limited to the comparison of the general evolutions of MIS 11  $\delta D$  signal and others climate records from different proxies available for MIS 11 period. .

#### 6.1. Spectral Holocene EDC characteristics

Many previous studies have discussed millennial to multi-centennial Holocene variability and its signature in different climate records and in solar activity (through cosmogenic isotope records). By examining the solar activity during Holocene (as detailed in Steinhilber et al., 2009), we first note that our EDC  $\delta D$  Holocene variance (Figure 2, panel c) cannot simply be explained by changes in variability of solar forcing and deserves the exploration of others climate forcings. Spectral analyses of the EDC  $\delta D$  signal during Holocene have already been performed (Yiou et al., 1997; Masson et al., 2000) but without clearly examining the possible relationships with climate forcings. Here the wavelet method presents the advantage to date the onset of the significant periodicities of the Holocene EDC  $\delta D$  signal.

First regarding the millennial scale variability, Bond et al. (1997, 2001) claimed, thanks to measurements of cosmogenic nucleides ( $^{14}C$  and  $^{10}Be$ ), that the Holocene 1500-year ( $\pm 500$ ) North Atlantic drift ice periodicity can be attributed to solar forcing, This periodicity has also been found in other proxies of the North Atlantic region (Bianchi and McCave, 1999; Campbell et al., 1998; Mayewski et al., 1997 as a non-exhaustive list) but without underlining a persistent link with solar activity. Using a wavelet analysis method on several records from

the North Hemisphere, Debret et al. (2007) actually highlights a decoupling of the apparent Holocene 1500-year climatic cycle into superimposed significant periodicities ranging from 1000 to 2500 years. Whereas the link between 1000 and 2500-year climatic cycles and solar activity is confirmed when confronting the spectral analyses of Bond et al. (2001) records and of the Vonmoos et al. (2006)  $^{10}\text{Be}$  data, the comparison of different marine sediment cores (Bianchi and McCave, 1999; Chapman and Shackleton, 2000; Giraudeau et al., 2000) preferentially attributes the significant periodicity of ~1500 years to oceanic dynamics. Here regarding the Antarctic region, our EDC Holocene  $\delta\text{D}$  record (Figure 3) only exhibits a cyclicity at ~1000 years, decoupled into a ~950-year periodicity (similar to Bond et al., 2001 and Vonmoos et al., 2006 according to the Debret et al., 2007 analysis) during the early Holocene to ~850-year one in the late Holocene (also recorded in Chapman and Shackleton, 2000). This transition phase in the frequency domain, recorded at ~5.5 ka in our EDC  $\delta\text{D}$  signal and phasing with the establishment of a progressive stable level of variability (see section 5.2), has already been documented in Debret et al. (2009), in a synthesis of records covering both Northern and Southern Hemisphere. The transition phase known as Mid-Holocene transition, is suggested to underline a change in the dominant mechanisms of variability, from an external origin in the early Holocene to internal processes in the late Holocene. The occurrence of two periodicities at centennial scale (~230 and ~290 years, Figure 3) from this ~5.5 ka point leads us to now discuss the possible mechanisms (internal and/or external) that could be at play in the second part of the Holocene.

The multi-centennial variability recorded in the Holocene EDC  $\delta\text{D}$  signal is a common feature of both Northern and Southern Hemisphere records. In particular our periodicity of ~230 years has also been found in the East Antarctica sector (Crosta et al., 2007) and is comparable to the ~240-year cycle of the Rousset et al. (2006) data from a North Icelandic marine sediment core, identified in the last 6 kyr. Climate models (Park and Latif, 2008; Schulz et al.,

2007) indeed show that the multi-centennial variability is a persistent feature of Atlantic Ocean circulation. If bipolar see-saw patterns are known to link Antarctica and Greenland stable isotope records, during abrupt glacial (Blunier et al., 1998) or early interglacial events (Masson-Delmotte et al., 2010; Stenni et al., submitted), even at sub-millennial scale (Capron et al., 2010), the phase between the North Atlantic region and our Antarctic record has still to be established for multi-centennial interglacial variability. This requires a sub-centennial precision for Antarctic age scales which is beyond EDC Holocene age scale accuracy (Parrenin et al., 2007).

By modelling the Atlantic Ocean circulation, Park and Latif (2008) have demonstrated the implication of both hemispheres in high frequency variability through large changes in the Atlantic sea ice extent, with a rapid response of the Northern Hemisphere at decadal scale and a slower one of the Southern Hemisphere at multi-centennial scale. Invoking a sun-ocean-climate linkage, Hu et al. (2003) underline the possible forcing of the multi-centennial changes in sea ice extent by the centennial solar forcing (Karlén and Kuylénstierna, 1996). Varma et al. (2010) further support that the southern annular mode can be forced by the centennial solar activity. Altogether, these studies suggest that the multi-centennial scale variability found in the EDC  $\delta D$  record could be closely associated with changes in austral sea ice extent and atmospheric circulation, in response to multi-centennial variations in solar activity. Changes in volcanic forcing may also be at play (Castellano et al., 2005), as recent modelling studies suggest a possible centennial response time (Stenchikov et al., 2009; Schneider et al., 2009) but have not so far been explored due to the lack of quantitative reconstructions beyond the last millennium (Gao et al., 2008).

However centennial variability may not necessarily be driven by external forcings and may result from modes of internal climate variability. Modelling experiments focusing on North Atlantic Deep Water (NADW) formation (Jongma et al., 2007; Renssen et al., 2007) have

indeed highlighted that internal periodic processes such as freshwater releases could provide a sensible mechanism to explain the Holocene multi-centennial scale variability. Focusing on the thermohaline structure of the Southern Ocean, Pierce et al. (1995) also linked modelled centennial-scale oscillations with changes both in the local precipitation affecting the Antarctic Circumpolar Current and in the NADW. These modelling experiments reinforce the hypothesis of a North and South Hemispheric linkage through the Atlantic Ocean, even for climate variations at multi-centennial scale during interglacial periods.

## 6.2. MIS 11 EDC variability

Limited by the uncertainties on MIS 11 duration and the absence of documentation on external forcings (solar and volcanic activities) for this period, the spectral analysis of MIS 11 cannot be discussed here. But comparisons between our EDC  $\delta D$  profile and others proxy signals can still be conducted.

In addition to the various climatic information provided by the EDC core (e.g. Jouzel et al., 2007; Siengenthaler et al., 2005; Spahni et al., 2005), MIS 11 has been documented in other long marine or continental records through different proxies Lisiecki and Raymo, 2005; McManus et al., 2003; Tzedakis et al., 2006). They consistently underline the general comparable background climate conditions between MIS 1 and 11 (sea level, greenhouse gas concentrations, local temperatures, vegetation history...) and the exceptional length of MIS 11. One study (de Vernal and Hillaire-Marcel, 2008) emphasizes an exceptional development of boreal ecosystems on the Greenland coasts, suggesting particularly reduced Greenland ice sheet extent during this interglacial. But due to the lack of a sufficient temporal resolution for performing reliable spectral analysis, comparisons with these records remain restricted to the analyses of trends or intensities.



501 Still, similarities between the EDC CO<sub>2</sub> (Siengenthaler et al., 2005) and the 500 year  
502 resolution  $\delta^{13}\text{C}$  record of a marine core from the Cape Basin (Dickson et al., 2008) at the end  
503 of MIS 11 have revealed an interesting ocean-atmospheric CO<sub>2</sub> concentration linkage. The  
504 parallel between the observed  $\delta^{13}\text{C}$  gradient and CO<sub>2</sub> drawdown at the end of MIS 11 supports  
505 the hypothesis of a close link between deep austral ocean ventilation and changes in  
506 atmospheric greenhouse gas concentrations (Toggweiler, 1999; Hodell et al., 2003). The onset  
507 of an increasing variability in our  $\delta\text{D}$  record (at ~406 ka) does not coincide with any marked  
508 change in the CO<sub>2</sub> concentration. However, its phasing with a methane concentration starting  
509 to decrease (Loulergue et al., 2008) and the increase of the EDC sea salt sodium flux (Wolff  
510 et al., 2010) is robust within the age-scale uncertainties. It suggests that the EDC  $\delta\text{D}$  cooling  
511 trend at the end of MIS 11 is not a specific feature of the EDC  $\delta\text{D}$  signal but occurs in parallel  
512 with an extent of austral sea ice cover and a reduced methane production in tropical and  
513 boreal wetlands. Further discussions of the links between the EDC climate variability (derived  
514 from our  $\delta\text{D}$  data) and ocean circulation variability requires both higher resolution marine  
515 records and improved chronologies and synchronization methods. However as a first step in  
516 the MIS 11 variability analysis, our data enable to suggest that the increased Antarctic  
517 variance and the onset of millennial to sub-millennial variability are intimately linked with the  
518 global transition between interglacial and glacial states.

## 7. Conclusion

Here we have first demonstrated the interest of the EDC high resolution  $\delta D$  measurements for the comparison between MIS 1 and 11 Antarctic climate variability patterns. The new data have permitted a better documentation of MIS 11 variability, going beyond a comparison of trends and intensities. Our study highlights a specific variability pattern during MIS 11, unexpected from the long term Antarctic deuterium trend exhibiting a quite symmetrical evolution on each side of the late MIS 11 optimum (~406 ka according the EDC3 chronology, Parrenin et al., 2007). The MIS 11 variability characterized by a calculation of a running standard deviation of the de-trended signal shows enhanced variability starting at the beginning of the cooling phase compared to the lower variability characterizing the preceding warming phase. This change in variance is due to an onset of millennial to sub-millennial variability when entering the cooling phase as identified by a wavelet spectral analysis. These patterns are robust in spite of uncertainties on MIS 11 duration. We are then tempted to compare the spectrum of MIS 11 to the one of MIS 1 and attribute the similar scale variability to processes involved in Holocene variability at millennial to multi-centennial. The uncertainties about MIS 11 length which impact the values of significant periodicities revealed by the spectral analysis however limit the validity of our conclusions. We stress the need to: first scrutinize the MIS 11 variability with other records e.g. from tropical, temperate and polar regions at sufficient temporal resolution for improving the global documentation of changes in variability along MIS 11; second, reduce uncertainties on the length of MIS 11 by the building of an accurate reference time-scale for the EDC core which will help in the future to precisely specify the MIS 11 variability spectrum (Dreyfus et al, in prep).

542    **Acknowledgements**

543

544    This work is a contribution to the European Project for Ice coring in Antarctica (EPICA), a  
545    joint European Science Foundation/European Commission (EU) scientific program, funded  
546    by the EU and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy,  
547    The Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the U.K. It has in particular benefited  
548    from the support of ANR PICC and contributes to the ESF HOLOCLIP programme.

## Figure Captions

**Figure 1:** Summary of the available EDC  $\delta D$  (‰) data for MIS 11 first plotted in function of depth (panels a and b, in m) and then in function of time (panels c to e, in ka). a)  $\delta D$  from MIS 11 bag samples (red) and the new high resolution  $\delta D$  signal from the fine samples (black). b) MIS 11  $\delta D$  bag samples (red) in comparison with the mean signal (black) obtained from the average of 5 fine cuts. c) High resolution  $\delta D$  data (black) plotted with respect to the official EDC chronology (EDC3, Parrenin et al., 2007) and corrected from the isotopic diffusion (grey). Panels c and d display the same signals using two other age-scales (section 5.3) (Test 1 and Test 2 respectively) for sensitivity tests on MIS 11 duration.

**Figure 2:** Variability analysis (in ‰) of MIS 1 (top), MIS 11 using EDC3 chronology (middle top), Test 1 age-scale (middle bottom) and Test 2 age-scale (bottom). a) Signals (black) centred on the  $\delta D$  mean value of the focused period: 0-12 ka for MIS 1; 397-421 ka for MIS 11-EDC3; 399-421.3 ka for MIS 11 – Test1; 403.7-420 for MIS 11 – Test 2. The general trends are plotted in red; signals corrected from isotopic diffusion in grey for MIS 11. b) Signals minus their respective trends (red, panels a). c) Calculated running standard deviation of panel b signals over 3 kyr, from the past 1.5 kyr to the next 1.5 kyr at a given time point (black: original signals; grey: correction for isotopic diffusion). The remarkable changes of slope are labelled from A to C or D from past to present (the 1 or 11 numbers refer to the studied interglacial). d) Running standard deviation (panels c, ‰) plotted in function of the respective general trends (panels a, red, ‰). Signals are smoothed using a binomial algorithm for an easier readability. The labelled points (panels c) are reported and arrows indicate the way of reading from past to present. It has to be noted here that, given the normal distribution of the deuterium variability, the significance of variance changes can be assessed

574 using a Fischer F-test. Significance thresholds differ for the MIS 1 (149 degrees of freedom  
575 over 3 kyr intervals) and MIS 11 (59 degrees of freedom). At the 95% confidence level, ratios  
576 of standard deviations are significant when they are larger than 15% (MIS 1) and 22% (MIS  
577 11). The main changes in variance described previously can therefore be considered as  
578 significant.

579  
580 **Figure 3:** Spectral analysis of the de-trended signals (displayed on Figure 2, panels b) for  
581 MIS 1 (left) and MIS 11 (right), using EDC3 chronology (top), Test 1 age-scale (middle) and  
582 Test 2 (bottom). The spectral power is displayed in function of time (ka) in term of frequency  
583 (1/kyr, left axis) or period (kyr, right axis). Black lines correspond to the cone of influence;  
584 dot lines indicate the confidence levels.

- Bender, M. L.: Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 204, 275-289, 2002.
- Bianchi, G. G., and McCave, I. N.: Holocene periodicity in North Atlantic climate and deep-ocean flow south of Iceland, *Nature*, 397, 515-517, 1999.
- Bintanja, R., van de Wal, R., and Oerlemans, J.: Modelled atmospheric temperatures and global sea levels over the past million years, *Nature*, 437, 125-128, 2005.
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Dallenbäch, A., Stauffer, B., Stocker, T., Raynaud, D., Jouzel, J., Clausen, H. B., Hammer, C. U., and Johnsen, S. J.: Asynchrony of Antarctic and Greenland climate change during the last glacial period., *Nature*, 394, 739-743, 1998.
- Bond, G., Showers, W., Cheseby, M., Lotti, R., Almasi, P., deMenocal, P., Priore, P., Cullen, H., Hajdas, I., and Bonami, G.: A pervasive millennial-scale cycle in the north atlantic Holocene and glacial climates, *Science*, 278, 1257-1266, 1997.
- Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, M. N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I., and Bonani, G.: Persistent solar influence on north Atlantic climate during the Holocene, *Science*, 294, 2130-2136, 2001.
- Bowen, D. Q.: Sea level ~400 000 years ago (MIS 11): analogue for present and future sea level?, *Clim. Past*, 6, 19-29, 2010.
- Campbell, I. D., Campbell, C., Apps, M. J., Rutter, N. W., and Bush, A. B. G.: Late Holocene ~1500 yr climatic periodicities and their implications, *Geology*, 26, 471-473, 1998.
- Capron, E., Landais, A., Chappellaz, J., Schilt, A., Buiron, D., Dahl-Jensen, D., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Leuenberger, M., Masson-Delmotte, V., Meyer, H., Oerter, H., and Stenni, B.: Millennial and sub-millennial scale climatic variations recorded in polar ice cores over the last glacial period, *Clim. Past*, 6, 345-365, 10.5194/cp-6-345-2010, 2010.
- Castellano, E., Becagli, S., Hansson, M., Hutterli, M., Petit, J. R., Rampino, M. R., Severi, M., Steffensen, J. P., Traversi, R., and Udisti, R.: Holocene volcanic history as recorded in the sulfate stratigraphy of the European Project for Ice Coring in Antarctica Dome C (EDC96) ice core, *J. Geophys. Res.*, 110, D06114, 10.1029/2004jd005259, 2005.
- Chapman, M. R., and Shackleton, N. J.: Evidence of 550-year and 1000-year cyclicities in North Atlantic circulation patterns during the Holocene *The Holocene*, 10, 287-291, 2000.
- Crosta, X., Debret, M., Denis, D., Courty, M. A., and Ther, O.: Holocene long- and short-term climate changes off Adélie Land, East Antarctica, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 8, Q11009, 10.1029/2007gc001718, 2007.
- de Vernal, A., and Hillaire-Marcel, C.: Natural Variability of Greenland Climate, Vegetation, and Ice Volume During the Past Million Years, *Science*, 320, 1622-1625, 10.1126/science.1153929, 2008.



- Debet, M., Bout-Roumazeilles, V., Grousset, F., Desmet, M., McManus, J. F., Massei, N., Sebag, D., Petit, J.-R., Copard, Y., and Trentesaux, A.: The origin of the 1500-year climate cycles in Holocene North-Atlantic records, *Clim. Past*, 3, 569-575, 10.5194/cp-3-569-2007, 2007.
- Debet, M., Sebag, D., Crosta, X., Massei, N., Petit, J. R., Chapron, E., and Bout-Roumazeilles, V.: Evidence from wavelet analysis for a mid-Holocene transition in global climate forcing, *Quaternary Science Reviews*, 28, 2675-2688, 2009.
- Dickson, A. J., Leng, M. J., and Maslin, M. A.: Mid-depth South Atlantic ocean circulation and chemical stratification during MIS-10 to 12: implications for atmospheric CO<sub>2</sub>, *Clim. Past Discuss.*, 4, 667-695, 10.5194/cpd-4-667-2008, 2008.
- Dreyfus, G., Landais, A., Capron, E., Pol, K., Loutre, M.-F., Raynaud, D., Lipenkov, V. Y., Masson-Delmotte, V., Jouzel, J., and Leuenberger, M.: On the limits of orbital dating using EPICA Dome C  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  in prep.
- Ekaykin, A. A., Lipenkov, V. Y., Barkov, N. I., Petit, J. R., and Masson-Delmotte, V.: Spatial and temporal variability in isotope composition of recent snow in the vicinity of Vostok Station: implications for ice-core record interpretation, *Ann. Glaciol.*, 35, 181-186, 2002.
- EPICA-community-members: Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, 429, 623-628, 2004.
- Gao, C., Robock, A., and Ammann, C.: Volcanic forcing of climate over the past 1500 years: An improved ice core-based index for climate models, *J. Geophys. Res.*, 113, D23111, 10.1029/2008jd010239, 2008.
- Giraudeau, J., Cremer, M., Manthé, S., Labeyrie, L., and Bond, G.: Coccolith evidence for instabilities in surface circulation south of Iceland during Holocene times, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 179, 257-268, 2000.
- Hodell, D. A., Venz, K. A., Charles, C. D., and Ninnemann, U. S.: Pleistocene vertical carbon isotope and carbonate gradients in the South Atlantic sector of the Southern Ocean, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 10.1029/2002GC000367, 2003.
- Hu, F. S., Kaufman, D., Yoneji, S., Nelson, D., Shemesh, A., Huang, Y., Tian, J., Bond, G., Clegg, B., and Brown, T.: Cyclic Variation and Solar Forcing of Holocene Climate in the Alaskan Subarctic, *Science*, 301, 1890-1893, 10.1126/science.1088568, 2003.
- IPCC: Climate Change 2007 - The Physical Science Basis, Fourth Assessment Report, edited by: Change, I. P. o. C., Cambridge University Press, Cambridge, 1009 pp., 2007.
- Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Cuffey, K. M., Hoffmann, G., Schwander, J., and Creyts, T.: Diffusion of stable isotopes in polar firn and ice: the isotope effect in firn diffusion, *Physics of ice core records*. Hondocho T., Sapporo, Hokkaido University Press, 121-140, 2000.
- Jongma, J. I., Prange, M., Renssen, H., and Schulz, M.: Amplification of Holocene multicentennial climate forcing by mode transitions in North Atlantic overturning circulation, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L15706, 10.1029/2007gl030642, 2007.

- Jouzel, J., Vaikmae, R., Petit, J. R., Martin, M., Duclos, Y., Stievenard, M., Lorius, C., Toots, M., A., M. M., Burckle, L. H., Barkov, N. I., and Kotlyakov, V. M.: The two-step shape and timing of the last deglaciation in Antarctica, *Climate Dynamics*, 11, 151-161, 1995.
- Jouzel, J., Masson, V., Cattani, O., Falourd, S., Stievenard, M., Stenni, B., Longinelli, A., Johnsen, S. J., Steffensen, J. P., Petit, J. R., Schwander, J., Souchez, R., and Barkov, N. I.: A new 27 Ky high resolution East Antarctic climate record, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3199 - 3202, 2001.
- Jouzel, J., Vimeux, F., Caillon, N., Delaygue, G., Hoffmann, G., Masson-Delmotte, V., and Parrenin, F.: Magnitude of the isotope-temperature scaling for interpretation of central Antarctic ice cores, *J. Geophys. Res.*, 108, 1029-1046, 2003.
- Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J. C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J. P., Stenni, B. S., T.F., Tison, J. L., Werner, M., and Wolff, E.: Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years, *Science* 317, 793-796, 2007.
- Karlén, W., and Kuylénstierna, J.: On solar forcing of Holocene climate: evidence from Scandinavia, *The Holocene*, 6, 359-365, 1996.
- Kawamura, K., Parrenin, F., Lisiecki, L., Uemura, R., Vimeux, F., Severinghaus, J. P., Hutterli, M. A., Nakazawa, T., Aoki, S., Jouzel, J., Raymo, M. E., Matsumoto, K., Nakata, H., Motoyama, H., Fujita, S., Goto-Azuma, K., Fujii, Y., and Watanabe, O.: Northern Hemisphere forcing of climatic cycles in Antarctica over the past 360,000 years, *Nature*, 448, 912-915, 2007.
- Kawamura, K., Aoki, S., and Nakazawa, T.: Accurate chronology of the Dome Fuji ice core based on O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of trapped air, *PAGES 3rd open Science Meeting*, Corvallis, OR, USA, 2010.
- Lemieux-Dudon, B., Parrenin, F., and Blayo, E.: A probabilistic method to construct an optimal ice chronology for ice cores., *Physics of Ice Core Records II*, 68, 2009.
- Lemieux-Dudon, B., Blayo, E., Petit, J.-R., Waelbroeck, C., Svensson, A., Ritz, C., Barnola, J.-M., Narcisi, B. M., and Parrenin, F.: Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores, *Quaternary Science Reviews*, 29, 8-20, 10.1016/j.quascirev.2009.11.010, 2010.
- Lisiecki, L. E., and Raymo, M. E.: A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}O$  records, *Paleoceanography*, 20, doi:10.1029/2004PA001071, 2005.
- Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J. M., Raynaud, D., Stocker, T., and Chappellaz, J.: Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub> over the last 800 000 years, *Nature*, 453, 383-386, 2008.
- Loutre, M. F., and Berger, A.: Future Climatic Changes: Are We Entering an Exceptionally Long Interglacial?, *Climatic Change*, 46, 61-90, 2000.

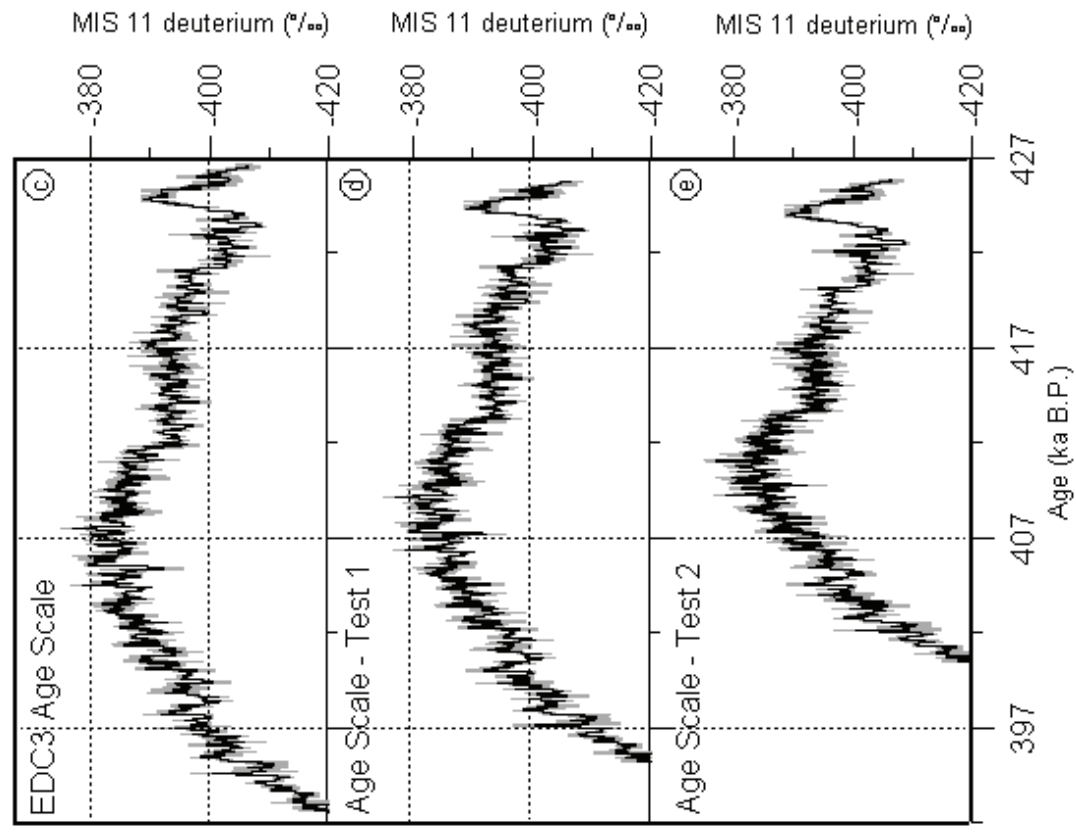
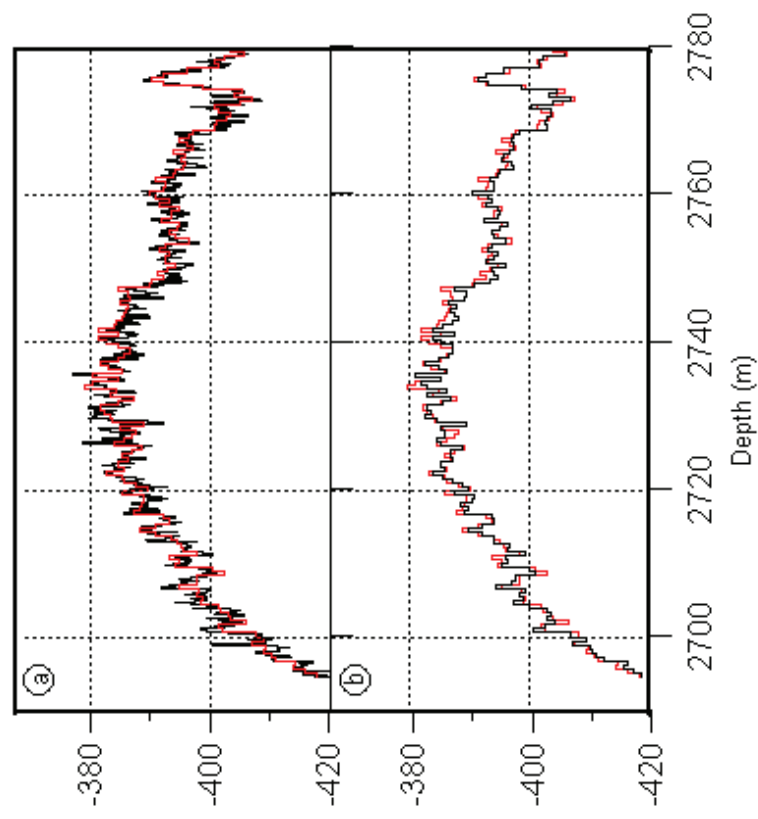
- Loutre, M. F., and Berger, A.: Marine isotope stage 11 as an analogue for the present interglacial, *Global and Planetary Change*, 36, 209-217, 2003.
- Lüthi, D., Floch, M. L., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J. M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., and Stocker, T. F.: High resolution carbon dioxide concentration record 650,000-800,000 years before present, *Nature*, 453, 379-382, 2008.
- Masson-Delmotte, V., Stenni, B., Blunier, T., Cattani, O., Chappellaz, J., Cheng, H., Dreyfus, G., Edwards, R. L., Falourd, S., Govin, A., Kawamura, K., Johnsen, S. J., Jouzel, J., Landais, A., Lemieux-Dudon, B., Laurantou, A., Marshall, G., Minster, B., Mudelsee, M., Pol, K., Rasmussen, R., Selmo, E., and Waelbroeck, C.: Abrupt change of Antarctic moisture origin at the end of Termination II, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, -, 10.1073/pnas.0914536107,
- Masson-Delmotte, V., Stenni, B., and Jouzel, J.: Common millennial scale variability of Antarctic and Southern Ocean temperatures during the past 5000 years reconstructed from EPICA Dome C ice core, *The Holocene*, 14, 145-151, 2004.
- Masson-Delmotte, V., Dreyfus, G., Braconnot, P., Johnsen, S., Jouzel, J., Kageyama, M., Landais, A., Loutre, M. F., Nouet, J., Parrenin, F., Raynaud, D., Stenni, B., and Tüxen, E.: Past temperature reconstructions from deep ice cores : relevance for future climate change, *Climate of the Past*, 2, 145-165, 2006.
- Masson-Delmotte, V., Hou, S., Ekaykin, A., Jouzel, J., Aristarain, A., Bernardo, R. T., Bromwich, D., Cattani, O., Delmotte, M., Falourd, S., Frezzotti, M., Gallée, H., Genoni, L., Isaksson, E., Landais, A., Helsen, M., Hoffmann, G., Lopez, J., Morgan, V., Motoyama, H., Noone, D., Oerter, H., Petit, J. R., Royer, A., Uemura, R., Schmidt, G. A., Schlosser, E., Simões, J. C., Steig, E., Stenni, B., Stievenard, M., Broeke, M. v. d., Wal, R. v. d., Berg, W.-J. v. d., Vimeux, F., and White, J. W. C.: A review of Antarctic surface snow isotopic composition : observations, atmospheric circulation and isotopic modelling, *J. Climate*, 21, 3359-3387, 2008.
- Masson, V., Vimeux, F., Jouzel, J., Morgan, V., Delmotte, M., Ciais, P., Hammer, C., Johnsen, S., Lipenkov, V. Y., Mosley-Thompson, E., Petit, J.-R., Steig, E., Stievenard, M., and Vaikmae, R.: Holocene climate variability in Antarctica based on 11 ice cores isotopic records, *Quaternary Research*, 54, 348-358, 2000.
- Mayewski, P. A., Meeker, L. D., Twickler, M. S., Whitlow, S., Yang, Q., Lyons, W. B., and Prentice, M.: Major features and forcing of high-latitude northern hemisphere atmospheric circulation using a 110,000-year-long glaciochemical series, *J. Geophys. Res.*, 102, 26345-26366, 10.1029/96jc03365, 1997.
- McManus, J. F., Oppo, J., Callen, J., and Healey, S.: Marine Isotope Stage 11 (MIS 11): Analog for Holocene and future climate?, *Geophysical monograph*, 137, 69-85, 2003.
- Neumann, T. A., and Waddington, E. D.: Effects of firn ventilation on isotopic exchange, *J. Glaciol.*, 169, 183-194, 2004.
- Park, W., and Latif, M.: Multidecadal and multicentennial variability of the meridional overturning circulation, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L22703, 10.1029/2008gl035779, 2008.

- Parrenin, F., Barnola, J. M., Beer, J., Blunier, T., Castellano, E., Chappellaz, J., Dreyfus, G., Fischer, H., Fujita, S., Jouzel, J., Kawamura, K., Lemieux-Dudon, B., Loulergue, L., Masson-Delmotte, V., Narcisi, B., Petit, J. R., Raisbeck, G., Raynaud, D., Ruth, U., Schwander, J., Severi, M., Spahni, R., Steffensen, J. P., Svensson, A. M., Udisti, R., Waelbroeck, C., and Wolff, E.: The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core, *Climate of the Past*, 3, 485-497, 2007.
- Pierce, D. W., Barnett, T. P., and Mikolajewicz, U.: Competing Roles of Heat and Freshwater Flux in Forcing Thermohaline Oscillations, *Journal of Physical Oceanography*, 25, 2046-2064, doi:10.1175/1520-0485(1995)025<2046:CROHAF>2.0.CO;2, 1995.
- Pol, K., Masson-Delmotte, V., Johnsen, S., Bigler, M., Cattani, O., Durand, G., Falourd, S., Jouzel, J., Minster, B., Parrenin, F., Ritz, C., Steen-Larsen, H. C., and Stenni, B.: New MIS 19 EPICA Dome C high resolution deuterium data: hints for a problematic preservation of climate variability at sub-millennial scale in the “oldest ice”, *Earth Planet. Sci. Lett.*, in press.
- Ramseier, R. O.: Self-Diffusion of Tritium in Natural and Synthetic Ice Monocrystals, *Journal of Applied Physics*, 38, 2553-2556, 1967.
- Raynaud, D. et al. (including K. Pol): MIS 11 as viewed from Antarctica, to be submitted to *Climate of the Past*.
- Renssen, H., Goosse, H., and Fichefet, T.: Simulation of Holocene cooling events in a coupled climate model, *Quaternary Science Reviews*, 26, 2019-2029, 2007.
- Rohling, E. J., Braun, K., Grant, K., Kucera, M., Roberts, A. P., Siddall, M., and Trommer, G.: Comparison between Holocene and Marine Isotope Stage-11 sea-level histories, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 291, 97-105,
- Rousse, S., Kissel, C., Laj, C., Eiríksson, J., and Knudsen, K. L.: Holocene centennial to millennial-scale climatic variability: Evidence from high-resolution magnetic analyses of the last 10 cal kyr off North Iceland (core MD99-2275), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 242, 390-405, 2006.
- Ruddiman, W. F.: The early anthropogenic hypothesis: Challenges and responses, *Rev. Geophys.*, 45, RG4001, 10.1029/2006rg000207, 2007.
- Ruddimann, W.: Cold climate during the closest stage 11 analog to recent millennia, *Quaternary Science Reviews*, 24, 1111-1121, 2005.
- Schmidt, G. A., Legrande, A., and Hoffmann, G.: Water isotope expressions of intrinsic and forced variability in a coupled ocean-atmosphere model, *J. Geophys. Res.*, 112, doi:10.1029/2006JD007781, 2007.
- Schneider, D. P., Ammann, C. M., Otto-Bliesner, B. L., and Kaufman, D. S.: Climate response to large, high-latitude and low-latitude volcanic eruptions in the Community Climate System Model, *J. Geophys. Res.*, 114, D15101, 10.1029/2008jd011222, 2009.
- Schulz, M., Prange, M., and Klocker, A.: Low-frequency oscillations of the Atlantic Ocean meridional overturning circulation in a coupled climate mode, *Clim. Past*, 3, 97-107, 2007.

- Siengenthaler, U., Stocker, T. F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Stable carbon cycle-climate relationship during the last Pleistocene, *Science* 310, 1313-1317, 2005.
- Sime, L. C., Tindall, J. C., Wolff, E. W., Connolley, W. M., and Valdes, P. J.: Antarctic isotopic thermometer during a CO<sub>2</sub> forced warming event, *J. Geophys. Res.*, 113, D24119, 10.1029/2008jd010395, 2008.
- Spahni, R., Chappellaz, J., Stocker, T. F., Louergue, L., Hausammann, G., Kawamura, K., Flückiger, J., Schwander, J., Raynaud, D., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J.: Variations of atmospheric methane and nitrous oxide during the last 650,000 years from Antarctic ice cores, *Science* 310, 1317-1321, 2005.
- Steinhilber, F., Beer, J., and Fröhlich, C.: Total solar irradiance during the Holocene, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L19704, 10.1029/2009gl040142, 2009.
- Stenchikov, G., Delworth, T. L., Ramaswamy, V., Stouffer, R. J., Wittenberg, A., and Zeng, F.: Volcanic signals in oceans, *J. Geophys. Res.*, 114, D16104, 10.1029/2008jd011673, 2009.
- Toggweiler, J. R.: Variation of Atmospheric CO<sub>2</sub> by Ventilation of the Ocean's Deepest Water, *Paleoceanography*, 14, 571-588, 10.1029/1999pa900033, 1999.
- Torrence, C., and Compo, G. P.: A practical guide to wavelet analysis, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79, 61-78, 1998.
- Tzedakis, P. C., Hooghiemstra, H., and Pälike, H.: The last 1.35 million years at Tenaghi Philippon: revised chronostratigraphy and long-term vegetation trends, *Quaternary Science Reviews*, 25, 3416-3430, 2006.
- Tzedakis, P. C., Raynaud, D., McManus, J. F., Berger, A., Brovkin, V., and Kiefer, T.: Interglacial diversity, *Nature Geosci*, 2, 751-755, 2009.
- Tzedakis, P. C.: The MIS 11 – MIS 1 analogy, southern European vegetation, atmospheric methane and the "early anthropogenic hypothesis", *Clim. Past*, 6, 131-144, 2010.
- Varma, V., Prange, M., Lamy, F., Merkel, U., and Schulz, M.: Solar-forced shifts of the Southern Hemisphere Westerlies during the late Holocene, *Clim. Past Discuss.*, 6, 369-384, 10.5194/cpd-6-369-2010, 2010.
- Vaughn, B., White, J. W. C., Delmotte, M., Trolier, M., Cattani, O., and Stievenard, M.: An automated system for the uranium reduction method of hydrogen isotope analysis of water., *Chemical Geology*, 152, 309-319, 1998.
- Vonmoos, M., Beer, J., and Muscheler, R.: Large variations in Holocene solar activity: Constraints from <sup>10</sup>Be in the Greenland Ice Core Project ice core, *J. Geophys. Res.*, 111, A10105, 10.1029/2005ja011500, 2006.

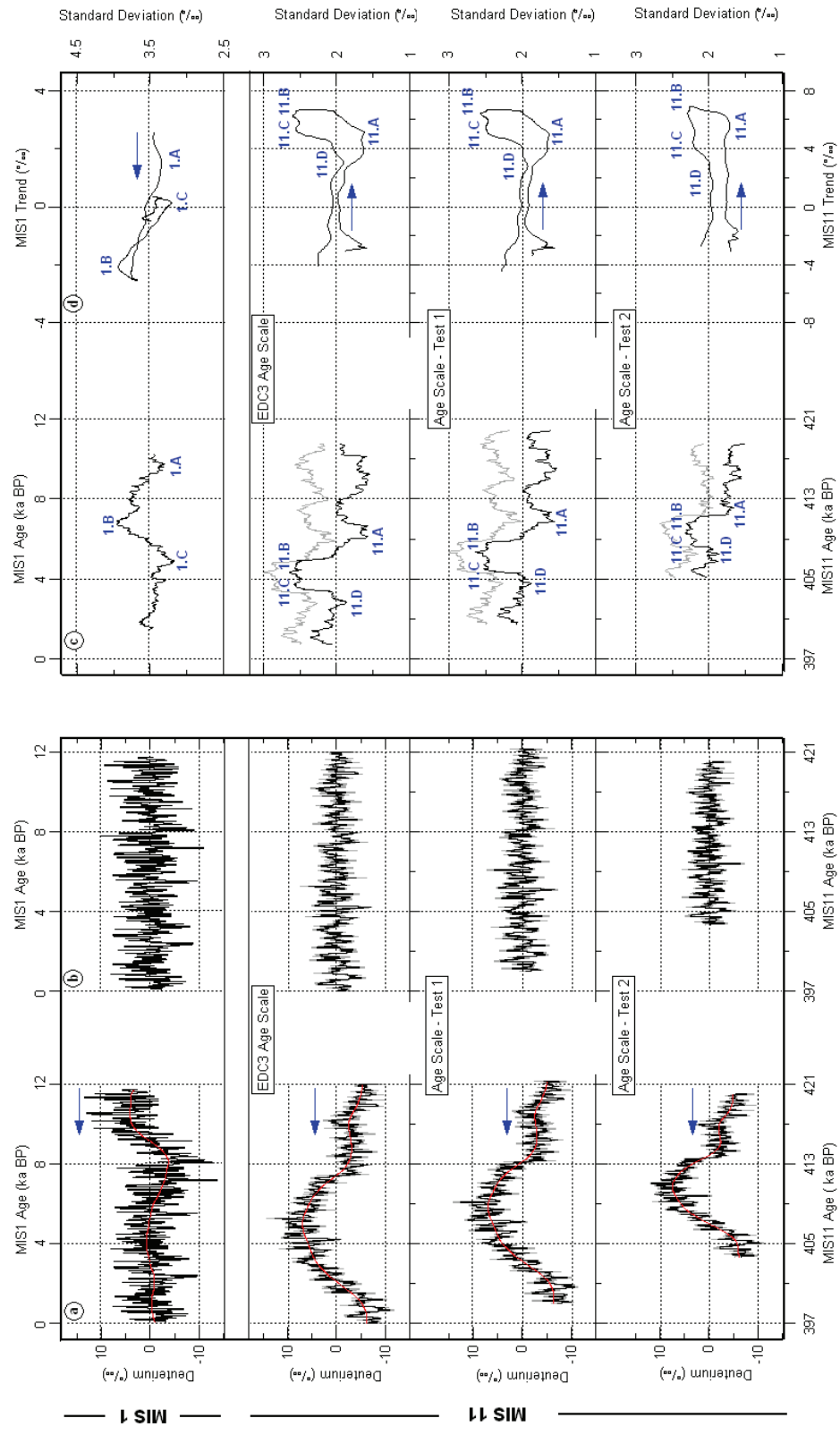
880 Waelbroeck, C., Labeyrie, L., Michel, E., Duplessy, J. C., McManus, J. F., Lambeck, K.,  
881 Balbon, E., and Labracherie, M.: Sea-level and deep water temperature changes derived from  
882 benthic foraminifera isotopic records, *Quat. Sci. Rev.*, 21, 295-305, 2002.  
883  
884 Wolff, E. W., Barbante, C., Becagli, S., Bigler, M., Boutron, C. F., Castellano, E., de Angelis,  
885 M., Federer, U., Fischer, H., Fundel, F., Hansson, M., Hutterli, M., Jonsell, U., Karlin, T.,  
886 Kaufmann, P., Lambert, F., Littot, G. C., Mulvaney, R., Röthlisberger, R., Ruth, U., Severi,  
887 M., Siggaard-Andersen, M. L., Sime, L. C., Steffensen, J. P., Stocker, T. F., Traversi, R.,  
888 Twarloh, B., Udisti, R., Wagenbach, D., and Wegner, A.: Changes in environment over the  
889 last 800,000 years from chemical analysis of the EPICA Dome C ice core, *Quaternary*  
890 *Science Reviews*, 29, 285-295,  
891  
892 Yiou, P., Fuhrer, K., Meeker, L. D., Jouzel, J., Johnsen, S., and Mayewski, P. A.:  
893 Paleoclimatic variability inferred from the spectral analysis of Greenland and Antarctic ice-  
894 core data, *Journal of Geophysical Research*, 102, 26441--26454, 1997.





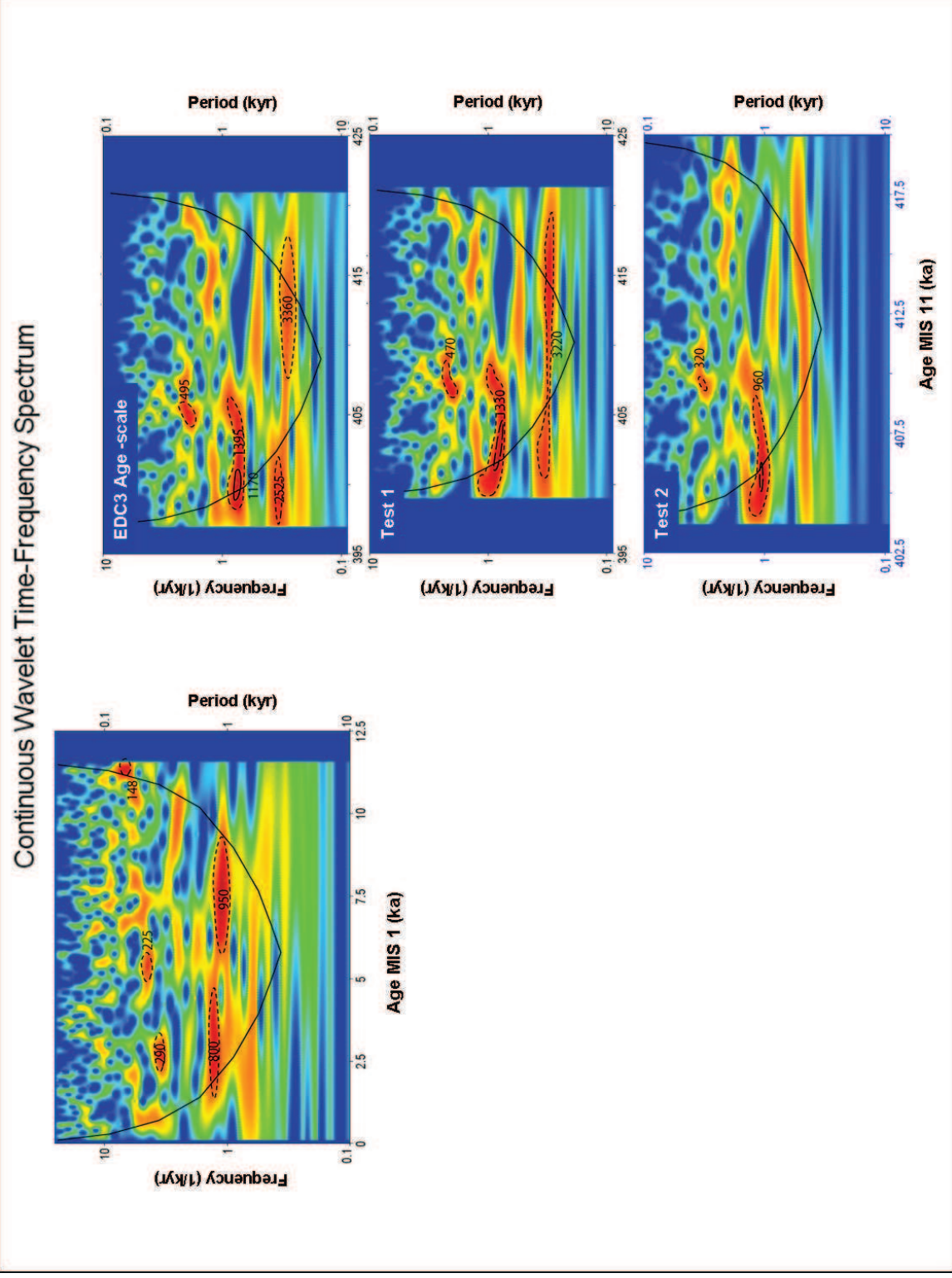
897  
898  
899  
900  
901

Figure 2



902  
903  
904

Figure 3



## **Annexe 7. On the limits of orbital dating using EPICA Dome C $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ (Dreyfus et al., submitted to JGR.)**

### **On the limits of orbital dating using EPICA Dome C $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$**

G. Dreyfus, A. Landais, E. Capron, K. Pol, M.-F. Loutre, D. Raynaud, V. Y. Lipenkov, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, M. Leuenberger

*Submitted to Journal of Geophysical Research*

#### Abstract:

A new method of ice core orbital dating has been developed based on the measurements of the ratio  $\text{O}_2/\text{N}_2$  in air trapped in ice core. Even if the corresponding mechanism is still under discussion,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  trapped in ice core shows similar variations to insolation at the summer solstice day at the latitude of the drilling and such properties has already been used to orbitally date the Vostok and Dome Fuji Antarctic ice cores over the last 400 ky. The EPICA Dome C (EDC) ice core has been dated back to 800 ka (kiloyears before present) through an inverse method combining a glaciological model of ice flow, absolute dating constraints and orbital dating constraints derived from the isotopic composition of oxygen trapped in ice core as well as air content but not  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . We present here the first  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record of the EDC ice core that covers the period between 300 and 800 ka associated with periods of low eccentricity. This record is a composite of several measurements series performed on ice samples stored at  $-25^\circ\text{C}$  or  $-50^\circ\text{C}$ . The samples stored at  $-25^\circ\text{C}$  evidence clear gas loss especially over the bottom of the EDC ice core characterized by poor ice quality. Two different gas loss corrections are proposed to account for this effect but these different corrections do not influence the spectral properties of the record that shows an excellent agreement with the spectrum of insolation at the summer solstice. In order to compare the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record with insolation and get rid of the high scattering of the data probably induced by gas loss effect, we have filtered the data. We show that the filtering of the data is an important issue that can lead to an uncertainty of 2 ky for orbital tuning. Then, contrary to previous studies that systematically used the insolation at the summer solstice day as a target, we found that the correspondence between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and an integrated summer insolation (21<sup>st</sup> of December to 21<sup>st</sup> of March) can be better which adds another 2 ky of uncertainty for the orbital tuning method. Moreover, we evidence that over periods of low eccentricity, the correspondence between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and the different insolation curves is difficult because some peaks in the insolation curves cannot be identified in the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record (or vice versa). Having evidenced the limits of such a method for the period 300-800 ka on the EDC ice core, we still use the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  signal to test the official EDC timescale (EDC3). From the comparison between the summer insolation curves, it reveals that the EDC3 timescale is generally correct within its published uncertainty (6 ky) over the 300-800 ka period except over the following periods corresponding to minima in eccentricity: 360-450 ka, 520-560 ka, 630-670 ka and 720-760 ka. The link between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession confirms that these periods are problematic periods in the EDC3 chronology. Finally, we use the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  signal to constraint the minimal duration of MIS 11, 21.5 ky, instead of 31.7 ky in the official EDC3 timescale.



## **On the limits of orbital dating using EPICA Dome C $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$**

G. Dreyfus<sup>1</sup>, A. Landais<sup>1,\*</sup>, E. Capron<sup>1</sup>, K. Pol<sup>1</sup>, M.-F. Loutre<sup>2</sup>, D. Raynaud<sup>3</sup>, V.Y. Lipenkov<sup>4</sup>, V. Masson-Delmotte<sup>1</sup>, J. Jouzel<sup>1</sup>, M. Leuenberger<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Institut Pierre-Simon Laplace/Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, 91191 Gif-sur-Yvette, France.

<sup>2</sup> Institut d'astronomie et de géophysique Georges Lemaitre, Université Catholique de Louvain, Chemin du cyclotron, 2, 1348 Louvain la Neuve, Belgium.

<sup>3</sup> Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, CNRS-UJF, 38400 St Martin d'Hères, France.

<sup>4</sup> Arctic and Antarctic Research Institute, 38 Bering street, St Petersburg 199397, Russia

<sup>5</sup> Climate and Environmental Physics, Physics Institute, and Oeschger Centre for Climate Change Research, University of Bern, Sidlerstrasse 5, CH-3012 Bern, Switzerland.

\* Corresponding author: [amaelle.landais@lsce.ipsl.fr](mailto:amaelle.landais@lsce.ipsl.fr)



## **Abstract**

A new method of ice core orbital dating has been developed based on the measurements of the ratio  $O_2/N_2$  in air trapped in ice core. Even if the corresponding mechanism is still under discussion,  $\delta O_2/N_2$  trapped in ice core shows similar variations to insolation at the summer solstice day at the latitude of the drilling and such properties has already been used to orbitally date the Vostok and Dome Fuji Antarctic ice cores over the last 400 ky. The EPICA Dome C (EDC) ice core has been dated back to 800 ka (kiloyears before present) through an inverse method combining a glaciological model of ice flow, absolute dating constraints and orbital dating constraints derived from the isotopic composition of oxygen trapped in ice core as well as air content but not  $\delta O_2/N_2$ . We present here the first  $\delta O_2/N_2$  record of the EDC ice core that covers the period between 300 and 800 ka associated with periods of low eccentricity. This record is a composite of several measurements series performed on ice samples stored at  $-25^\circ\text{C}$  or  $-50^\circ\text{C}$ . The samples stored at  $-25^\circ\text{C}$  evidence clear gas loss especially over the bottom of the EDC ice core characterized by poor ice quality. Two different gas loss corrections are proposed to account for this effect but these different corrections do not influence the spectral properties of the record that shows an excellent agreement with the spectrum of insolation at the summer solstice. In order to compare the  $\delta O_2/N_2$  record with insolation and get rid of the high scattering of the data probably induced by gas loss effect, we have filtered the data. We show that the filtering of the data is an important issue that can lead to an uncertainty of 2 ky for orbital tuning. Then, contrary to previous studies that systematically used the insolation at the summer solstice day as a target, we found that the correspondence between  $\delta O_2/N_2$  and an integrated summer insolation (21<sup>st</sup> of December to 21<sup>st</sup> of March) can be better which adds another 2 ky of uncertainty for the orbital tuning method. Moreover, we evidence that over periods of low eccentricity, the correspondence between  $\delta O_2/N_2$  and the different insolation curves is difficult because some peaks in the insolation curves cannot be identified in the  $\delta O_2/N_2$  record (or vice versa). Having evidenced the limits of such a method for the period 300-800 ka on the EDC ice core, we still use the  $\delta O_2/N_2$  signal to test the official EDC timescale (EDC3). From the comparison between the summer insolation curves, it reveals that the EDC3 timescale is generally correct within its published uncertainty (6 ky) over the 300-800 ka period except over the following periods corresponding to minima in eccentricity: 360-450 ka, 520-560 ka, 630-670 ka and 720-760 ka. The link between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession confirms that these periods are problematic periods in the EDC3 chronology. Finally, we use the  $\delta O_2/N_2$  signal to constraint the minimal duration of MIS 11, 21.5 ky, instead of 31.7 ky in the official EDC3 timescale.

## 1- Introduction

While ice core records offer a wealth of paleoclimatic and paleoenvironmental information, their contribution to the understanding of past climate dynamics is tightly constrained by the challenges linked with ice core dating. Absolute age scales have been constructed for Greenland ice cores thanks to layer counting in sites offering sufficient accumulation rates (GRIP, GISP2, North GRIP) but this method does not apply for deep Antarctic ice cores obtained in low accumulation areas. The transfer to Antarctic records of the GICC05 Greenland age scale currently spanning the past 60 000 years, (using gas synchronization methods, e.g. (Blunier et al., 2007)) has allowed to partly circumvent this difficulty. However absolute time markers are generally lacking for these long antarctic records now extending up to 800 ky BP (thousands of years Before Present) albeit promising studies using the Ar/Ar and U/Th dating tools (Dunbar et al., 2008; Aciego et al., 2010) and the use of  $^{10}\text{Be}$  peaks and of their link with well dated magnetic events (Raisbeck et al., 2007). In turn, dating of the deeper part of these Antarctic cores is largely based on an approach combining an ice flow model with orbital tuning. This method, largely used for dating long paleoclimatic records, especially marine ones [e.g. Martinson et al., 1987], relies on the assumption that a specific component of the orbital forcing (usually northern hemisphere summer insolation) is key in driving the large climate transitions so that climate records can be tuned on the precisely calculated past variations in northern summer insolation. Two different orbital dating approaches, both initially developed by Bender et al. (1994, 2002), are now commonly used for dating Antarctic ice cores.

First, long records of  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric  $\text{O}_2$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) measured on the air extracted from Antarctic ice cores have revealed that this proxy reflects variations of precession with a lag of about 5 ky [Bender et al., 1994; Petit et al., 1999; Dreyfus et al., 2007]. Precession is influencing  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  through variations of low latitude water cycle and biosphere productivity. The variety of the different mechanisms involved (tropical water cycle dynamical response to precession forcing, associated terrestrial and oceanic biosphere variations, ...) as well as the relatively long residence time of  $\text{O}_2$  in the atmosphere (1000 to 2000 years [Bender et al., 1994; Hoffmann et al., 2004]) explain the significant large time delay between changes in precession and changes in  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . This superimposition of processes also suggests that lags may vary with time [Jouzel et al., 1995]. As a consequence, the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record from long ice cores has been used to constraint the ice core dating but taking into account a large associated uncertainty (6 kyrs) [Petit et al., 1999; Parrenin et al., 2007]. In parallel, the link between precession, low latitude hydrology, and atmospheric methane concentration [Chappellaz et al., 1993] has been used to propose an orbital age scale for Vostok [Ruddimann et al., 2003]. However, past methane variations exhibit a strong impact of obliquity [Loulergue et al., 2008], and a weaker correlation with precession than  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  [Schmidt et al., 2004; Landais et al., 2010] hence limiting this approach.

Second, Bender [2002] has proposed that the elemental ratio  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  in the air trapped in bubble could be used as a new orbital tuning tool. Indeed,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements in the firn near the pore close-off depth (about 100 m deep under the ice-sheet surface, i.e. when unconsolidated snow reaches the density of the ice) have revealed that the entrapping process is associated with a relative loss of  $\text{O}_2$  with respect to  $\text{N}_2$  [Battle et al., 1996; Severinghaus and Battle, 2006]. Between 160 and 400 kyrs BP, the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record of the Vostok ice core displays variations similar to those of the local 21<sup>st</sup> December local insolation (78°S). From these two observations, Bender [2002] formulated the hypothesis that local Antarctic summer insolation influences near-surface snow metamorphism and that this signature is preserved during the firnification process down to the pore close-off depth, where it modulates the loss of  $\text{O}_2$ . Conversely, the correspondence between the ice core  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and local summer insolation could therefore be used to date ice layers. This hypothesis has recently been challenged by recent observations of grain metamorphism at the firn-ice transition, rising doubt that the surface structure can be preserved down to the close-off depth [Kipfstuhl et al., 2009].

Despite a limited understanding of the mechanism linking local summer insolation and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  variations in the ice cores, this correspondence has been used by Kawamura et al. [2007] and Suwa and Bender [2008a] to propose an orbital dating of the Dome F and Vostok ice cores respectively back to 360 and 400 ky. The validity of the link with local insolation has been supported by a similar correspondence observed on the Greenland GISP2 ice core [Suwa and Bender, 2008b]. Using their high quality  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record on the Dome F ice core, Kawamura et al. [2007] estimated the dating uncertainty to be as low as 0.8 – 2.9 kyrs and it was suggested that, combined with an inverse glaciological modeling approach, the dating uncertainty could be pinched down to 1 ky [Parrenin et al., 2007]

Up to now, the oldest ice core climatic records have been obtained from the EPICA Dome C ice core that covers the last 800 ka [Jouzel et al., 2007; Lüthi et al., 2008, Loulergue et al., 2008]. The current dating of the EPICA Dome C ice core (EDC3) has been detailed in Parrenin et al. [2007]: it is based on ice flow modeling used in an inverse method taking advantage of available temporal constraints. For the last 42 kyrs BP, the EPICA Dome C ice core has been synchronized with the counted Greenland absolute chronology [Svensson et al., 2008]. This synchronization has recently been improved by Lemieux-Dudon et al [2010]. A variety of temporal markers has been used. First, reference horizons such as volcanic horizons (Mt Berlin eruption, 92.5 ka, Dunbar et al., 2008) or  $^{10}\text{Be}$  peaks (i.e. Laschamp event, 41.2 ka, Yiou et al., 1997; Raisbeck et al., 2007) have been used. Other tie points have been introduced based on the comparison of the ice core records with records of other well dated archives: as an example, the abrupt methane temperature increases at Termination 2 was assumed to be synchronous (within 2000 yrs) with the abrupt  $\delta^{18}\text{O}$  of calcite (speleothem) shift recorded in Chinese or Levantine regions at around 130.1 ka [Yuan et al., 2004; Bar-Mathews et al.,

2003]. For ice older than the last interglacial period tie points are exclusively derived from were derived from orbital tuning. In addition to 37  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  tie points used between 400 and 800 ka, additional and new orbital information was derived from the fact that local insolation changes are imprinted in the record of total air content in polar ice [Raynaud et al., 2007]. Indeed, it has been shown on the Vostok ice core that the majority of the variance of the total air content can be explained by the variations of an integrated summer insolation parameter (i.e. summation of the daily insolation over a certain threshold for a given latitude [Raynaud et al., 2007]). This marker was therefore suggested as a tool for orbital dating of ice cores records complementing  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  “precession” constraints and 10 air content tie points have been used between 71 and 431 ka [Dreyfus et al., 2007; Raynaud et al., 2007; Parrenin et al., 2007]. Because of the scattering of the raw data record and of the necessary subjective choice of the integrated summer insolation target (threshold value for daily insolation), an uncertainty of 4 kyrs was attached to the use of air content tie points for dating purpose [Parrenin et al., 2007]. The uncertainty attached to the EDC3 dating was estimated at 6 ky from 130 ka down to the bottom of the record and the accuracy of events duration is as large as 40% between 400 and 800 ka (i.e. over the period mainly constrained by  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  orbital tuning) [Parrenin et al., 2007].

In this article, we present the first records of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  measured on the EDC ice core between 800 and 300 kyrs BP. This record is of special interest since (1)  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  have not been used for constraining the current construction of the EDC ice core age scales and (2)  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  variations have never been published before 400 ka. The orbital context between 300 and 800 ka is marked by two periods of minimum eccentricity, damping the impact of precession variations on insolation around 400 ka and around 750 ka (i.e. Berger and Loutre, 1991). This contrasts with the relative large eccentricity context for the time interval between 50 and 360 ka, where previous  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records have been obtained. Our  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record can therefore be used for examining (1) the feasibility of orbital dating (in particular with  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ ) at times of low eccentricity and (2) the validity of the EDC3 age scale between 300 and 800 ka with respect to the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  constraints.

We first examine the analytical methods used to perform the measurements, with a focus on the ice storage effect affecting the integrity of the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record and the necessary corrections. The spectral properties of the resulting composite EDC  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  curve are then analyzed with respect to the orbital fingerprint. The local insolation influence on this EDC signal is compared with previous studies led on the Vostok and Dome F ice cores [Bender, 2002; Kawamura et al., 2007]. The discussion quantifies the uncertainties and limitations attached to the use of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  as a dating tool. We then combine  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  to discuss the validity of the EDC3 timescale and show a potential constraint from  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  on the duration of Marine Isotopic Stage 11 (around 400 ka).

## **2- Measurements**

### **a. Technique used at LSCE for obtaining the EDC $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ record**

The technique used at LSCE for extracting the air trapped in ice core is based on melting and refreezing ice samples as first developed by Severinghaus et al. [1998] and detailed in Landais et al. [2003]. 10g ice samples are cut from ice cores after removing around 5 mm of the outer part. The samples are placed in glass vessels and connected via gold covered copper o-ring to an extraction line. The air surrounding the ice samples is pumped through a turbo-molecular pump during 40 minutes while the vessel is immersed in a  $-20^\circ\text{C}$  ethanol bath. The vessel is then isolated, ice is melted at room temperature and slowly refrozen using liquid nitrogen. Air is then cryogenically pumped in a stainless steel tube immersed in liquid helium. After 40 minutes at air temperature, the tube is connected to the mass spectrometer and the isotopic and elementary composition of the extracted air measured by dual inlet system. For each depth level, at least two samples have been extracted and measured.

The measurements of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  on the EDC ice core have been performed on two different mass spectrometers. The first series (Table 1, Figure 1) has been obtained on a Finnigan MAT 252. On this mass spectrometer, the masses 32 ( $\text{O}_2$ ) and 28 ( $\text{N}_2$ ) could not be measured simultaneously so that  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  were measured by interfering masses (jumping from one mass to the other) [Landais et al., 2003]. The second, third and fourth measurement series (Figure 1) have been performed on a Thermo Delta V. In this case, masses 32 and 28 were measured simultaneously and the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  value for one sample resulted from 32 dual inlet measurements. Note that when the Finnigan MAT 252 has been replaced by the Thermo Delta V mass spectrometer, a careful inter-comparison of the performances of the two mass spectrometers has been performed by measuring air standard and firm air on the two machines [Dreyfus, 2008].

The method for  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements at LSCE is similar to the one used for obtaining the Vostok  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record [Bender, 2002]. It is however significantly different from the one used for the Dome F  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record [Kawamura et al., 2007]. For this record, a much larger ice sample was used ( $\sim 200$  g instead of 10 g) and a melt extraction was performed through two water traps [Kawamura et al., 2003]. Note that no inter-calibration of these different methods to measure  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  of the air from the ice cores has yet been conducted.

### **b. Raw data for Dome C**

We present here the raw  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  data for measured on the EDC ice core. The measurements have been performed on clathrate ice below 2400 m depth therefore avoiding the anomalous  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  values that

are usually observed at the bubble – clathrate transition zone [Bender, 2002]. The complete record is a composite of 4 different series of measurements with different storage conditions (Table 1, Figure 1)., where raw measurements have been corrected from the gravitational signal using:

$$\delta O_2/N_2 = \delta O_2/N_{2,raw} - 4 \times \delta^{15}N \quad (1)$$

For all series, each sample corresponds to the average of at least two replicate samples analyzed at each depth level. The resulting mean pooled standard deviation is of 1.5‰.

As expected from the inter-comparison between the two mass spectrometers, no shift between the mean values appear between the 1<sup>st</sup> and the 2<sup>nd</sup> series. The oldest values (700-800 ka) obtained in series 2 are associated with a large scatter of the  $\delta O_2/N_2$  values (or replicate values?). For two of these depth levels,  $\delta O_2/N_2$  reaches extremely low values (lower than 40‰) with an associated standard deviation of 10‰ (Figure 1). These ice samples are likely affected by significant gas loss that favors the loss of the smaller molecule  $O_2$  with respect to the larger molecule of  $N_2$ .

### **3- Gas loss correction and construction of a composite curve**

#### **a. Principle of gas loss from air bubbles**

Bender et al. [1995] first evidenced anomalously low  $O_2/N_2$  and  $Ar/N_2$  ratios in air extracted from ice cores compared to atmospheric air. This effect was first interpreted as a gas loss during coring and storage, the smallest molecules ( $O_2$ ,  $Ar$ ) being more easily lost than the larger ones ( $N_2$ ). Ikeda-Fukazawa et al. [2005] observed a drift in the  $O_2/N_2$  ratio correlated with the storage duration. To explain this size dependent effect, two mechanisms have been proposed: diffusion through the ice lattice by breaking of hydrogen bonds [Ikeda-Fukazawa et al., 2005] or diffusion through small channels in the ice with a threshold dimension of 3.6 Å (i.e. molecules with a diameter higher than 3.6 Å, like  $N_2$ , will not escape the bubbles) [Huber et al., 2006].

For the Dome F ice, Kawamura et al. [2007] found a decrease of  $\delta O_2/N_2$  by 6.6 ‰ per year of storage at  $-25^\circ C$  and used this age effect slope to introduce a gas loss correction. In our case, we also find a significant shift between the data measured on ice stored 1-2 years at  $-25^\circ C$  (series 1 and 2) and those obtained on ice stored on site at  $-50^\circ C$  (series 3 and 4). This shift appears stronger for the oldest ice at the bottom of the EDC ice core as highlighted by extremely low  $\delta O_2/N_2$  values with large associated uncertainty (series 2 deepest points). This may be related to the warm near bedrock temperatures (above  $-10^\circ C$ ), by the increased fragmentation of the ice cores themselves (short fractured cores of ~20 cm drilled with ethanol), or by a change in ice crystal structure at that depth [Pol et al., in revision; Durand et al., XX].

#### **b. Corrections**



In order to remove outliers, we excluded the measurements at depth levels where the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  standard deviation associated with replicates is larger than 3‰ (Figure 1). This rejects less than 16% of the data (mainly over the deepest part of series 2) and results in a pooled standard deviation of 0.9 ‰. This is very comparable to the pooled standard deviation obtained on the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records of the Vostok and Dome F ice cores after gas loss correction and removal of about 20% of outliers [Bender, 2002; Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008a].

The second correction accounts for a systematic bias in the measurements when ice is stored at  $-20^\circ\text{C}$  instead of  $-50^\circ\text{C}$ . It is based on the following observations: (a) there is no obvious shift between series 1 and 2 while samples of series 1 have been systematically measured before samples of series 2; (b) after an homogenization of series 1, 2 and 3 through a linear interpolation every 1000 yrs between 380 and 480 ka, we found an average offset between series 1 and 2 on the one hand and series 3 on the other hand of 6.43 ‰. We thus decided to shift all the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  values of series 1 and 2 by adding 6.43 ‰. This is called “gas loss correction 1”.

Such correction is however subject to discussion. In particular, it leads to a significant decrease of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with time, the mean  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  level before 480 ka being significantly higher than the mean  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  level after 380 ka (Figure 2). The variance of the whole record after the rejection of outliers and the “gas loss offset correction 1” is about 13 ‰. We thus propose an alternative correction, “gas correction 2”, where we shifted all  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  values by +2.5 ‰ between 480 and 700 ka and by  $+2.5 - 0.035 \times (\text{age(ka)} - 500)$  ‰ for the period 300-500 ka. This correction homogenises the mean level of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  between series 2 and series 4 around 700-750 ka, the mean level of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  between series 1, 2 and series 3 around 430 – 480 ka and the mean level of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  between series 1 and series 3 around 380-430 ka. The final variance of the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record after outlier rejection and “gas loss correction 2” is less than 9 ‰.

### **c. Reconstructed curve from EDC $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$**

We now construct a composite EDC  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record over the period 800 – 300 ka. This curve is constructed as follows:

- when series 1 and 2 are overlapping with series 3 and 4, we only keep the measurements from series 3 and 4.
- we use the two gas loss corrections described in the previous paragraph for series 1 and 2 on the remaining periods.

Because we have two alternative “gas loss corrections”, we produce two different composite curves, hereafter curves 1 and 2 (Figure 2). This allows to take into account the effect of our subjective gas

loss corrections on the final  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record. An obvious difference between the two composite curves is the temporal evolution of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with time. While curve 1 shows a long term decrease of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  of 0.014 ‰ per ky, curve 2 shows only a 0.008 ‰ per ky decrease of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with time (Figure 2). Note that for Vostok, a decrease of 0.013 ‰ per ky has been observed between 150 and 400 ka [Bender, 2002; Suwa and Bender, 2008a] and that the Dome F  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  data by Kawamura et al. [2007] show a small negative temporal trend (0.006 ‰ per ky). Because these different sets of data are all affected by gas loss at least for some parts with different corrections for this effect, we cannot draw conclusion on the origin of this trend, i.e. natural long term  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  variability, gas loss effect or pore close-off effect.

#### **4- Spectral properties and link with orbital frequency**

##### **a. Spectral analysis**

The spectral analysis of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  on EDC3 timescale over the period 300 to 800 kyrs BP (Figure 3) is done using the Blackman Tukey method after reinterpolation of the raw  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  data every kyr (the initial data set after gas loss correction is associated with a minimum, average and maximum sampling step of 1, 2.5 and 6 kyr for one extreme case respectively). Our main findings are robust with respect to the spectral analysis method, and similar results were obtained using the MTM (multi-taper method) or Classical FFT (fast Fourier transform) periodogram methods and with data reinterpolation steps of 2 ky. These analyses have been produced by the Analyseries software [Paillard et al., 1996].

For the two corrected curves, we observe the same significant frequency peaks (Figure 3). The larger peak coincides with precession (period of 23 ky with a small shoulder for the 19 ky period). The obliquity frequency is also detected from the peak associated with a period of 41 ky and represents about 65% of the amplitude expressed in the precession frequency band at 23 ky ( MTM analysis). At low frequencies, the two curves have different spectral properties, because of different trends linked with gas loss corrections.

Our results show the same pattern as the spectral analysis of the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records of Vostok over the period 150-400 ka [Bender, 2002] and of Dome F between 82 and 360 ka [Kawamura et al., 2007]: a large peak corresponding to a period of 23 ky and a smaller one corresponding to a period of 41 ky. We note that neither Vostok nor Dome F  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records do exhibit any shoulder at 19 ka. As for the long term trend, the Dome F spectrum displays a peak of comparable magnitude to the one observed in the spectral analysis of our curve 2 [Kawamura et al., 2007]; when we apply the same spectral analysis described for the Dome C to the Vostok data [Bender, 2002], we also find a significant increase of the power signal at low frequency.

As already depicted in previous studies, the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  power spectrum is close to the one of local summer insolation dominated by precession. In particular, the spectrum of 75°S 21<sup>st</sup> December summer insolation also exhibits significant peaks for precession (peak at 23 ky and shoulder for the 19 ky period) and obliquity (Figure 3). It should be noted that the shoulder for the precession frequency corresponding to the 19 ky period is present both in the spectrum of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  from our record between 300 and 800 ka and in the summer insolation spectrum over the same period. On the opposite, it is absent both in the spectrum of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  over the last 400 ka and in the summer insolation spectrum over the same period [Bender, 2002; Suwa and Bender, 2008a; Kawamura et al., 2007] and this result is robust when using different spectral analysis techniques.

### **b-Impact of data filtering**

The correspondence between our  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record and orbital frequencies is difficult to infer because of the scattering of our data. Therefore, as in previous studies [Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008a], we performed a data re-sampling with a step of 1 ky and a data filtering. In order to study the link between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and local summer insolation, it is primordial to preserve the precession frequencies.

The choice of the filtering range is not obvious we explored three different ranges of frequencies: 15-33 ky, 15-50 ky and 15-100 ky (Figure 4). We applied this filtering to the two composite curves. The filtering range slightly influences the timing of the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  extrema (Figure 4) which can have important consequences when matching  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record with insolation curves. The lags between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  extrema extracted with different filtering ranges has been quantified using the cross-wavelet transform technique [Mallat, 1998; Torrence and Compo, 1999]. These shifts are generally less than 1 ky (Figure 4), , with the exception of the period 350-400 ky when the shifts can reach to 3 ky.

In the following, we considered the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record filtered between 15 and 50 ka in order to preserve both the precession and obliquity signals. As this filtering choice remains subjective, the position of the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  extrema is associated with an uncertainty of 2 ky (maximum difference between the curve filtered at 15-50 ky and those at 15-33 ky and 15-100 ky) between 350 and 400 ka, and 1 ky elsewhere.

### **c- Link with local summer insolation**

The previous studies using  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  [Bender, 2002; Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008a, 2008b] have compared the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records over the last 400 ka with insolation at the summer solstice or monthly (December) mean irradiance at the latitude of each ice core. There are only minor

differences in the relative amplitudes and timing of the peaks between insolation at the summer solstice day or December mean irradiance, as both are driven by the interplay of precession and eccentricity. Based on the assumption that the phase between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and insolation at the summer solstice day is nil as suggested by the Vostok data [Bender, 2002], the new dating of Vostok, Dome F and GISP2 were constructed by matching the peaks of the filtered  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  curve with those of local insolation at the summer solstice day (or month) [Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008a, 2008b].

We aim at examining such link between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and local summer insolation between 300 and 800 ky using the EDC record. We have chosen three different reference curves having similar spectral properties (Figure 3): the precession parameter, the 75°S insolation the 21<sup>st</sup> of December (as in previous studies) and the integrated 75°S insolation between the 21<sup>st</sup> of December and the 21<sup>st</sup> of March (hereafter summer integrated insolation). We are aware that this last reference curve is not strictly representing the summer insolation over the whole period of interest (306 to 796 ka) because the summer length varies with the orbital configuration [Huybers and Denton, 2008]. We also note that the seasonal cycle of modern central East Antarctic temperature peaks in December-January and not during the whole austral summer. However, our goal here is to infer the consequences of the choice of the insolation curve. For that, we use the insolation at the summer solstice day (classical approach) and the summer integrated insolation because these curves show significant differences both in the amplitude and in the phasing of the minima and maxima (Figure 5). Because the mechanism for the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  temporal variations is still questioned, there is no physically based argument why  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  in air trapped at close-off depth should be only and always dependent on only insolation at the summer solstice, and we want to test this hypothesis. Our precession and insolation curves have been produced using the Analyseries software [Paillard et al., 1996; Berger, 1978; Berger and Loutre, 1991] with a sampling step of 1 ky and then filtered to keep only the periodicities between 15 and 50 ky (Figure 5).

The comparison between our  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  filtered data (curves 1 and 2) and the different insolation curves are first explored through a correlation calculation. Considering the whole record, we observe the maximum  $R^2$  when comparing our  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  curves with the insolation at 75°S the 21<sup>st</sup> of December ( $R^2 = 0.51$ ), significantly better (95% confidence) than with the integrated summer insolation ( $R^2 = 0.45$ - $0.48$  depending on the gas loss correction) or precession ( $R^2 = 0.38 - 0.41$  depending on the gas loss correction). This basically supports that using the solstice day local insolation as a target curve for  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  for the period 300-800 ky is appropriate, as for the preceding 400 ka [Bender, 2002; Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008a]. However, such high correlation between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and insolation the 21<sup>st</sup> of December at 75°S is not constant through time over our period of interest. In particular, if we focus on the period between 306 and 500 ka,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  seems better tied to the whole summer insolation ( $R^2 = 0.44 - 0.46$  depending on the gas loss correction) than to the insolation the

21<sup>st</sup> of December ( $R^2 = 0.37 - 0.42$  depending on the gas loss correction). Such differences in  $R^2$  are significant at respectively 96% and 77% confidence levels. These differences are clearly visible on Figure 5: while over the period 500-800 ka, there is a clear correspondence between the amplitude of the peaks of the  $\delta O_2/N_2$  record and of the insolation at the summer solstice, this is not true for the period between 300 and 500 ka where the amplitudes of the  $\delta O_2/N_2$  peaks are more similar to the smoothed amplitudes of the peaks in the integrated summer insolation curve.

This correlation analysis is now complemented by a phase lag analysis (Figure 5). First, the gas loss correction has no influence on the phase lags between  $\delta O_2/N_2$  and orbital parameters. Second, we observe the same phase delays with respect to one or the other insolation curve: the phase delays display a long minimum before 400 ka, a strong increase between 380 and 450 ka and four maxima at  $\sim 450$ ,  $\sim 550$ ,  $\sim 650$  and  $\sim 750$  ka. Finally, we observe that the average phase delay is 0 ky when comparing  $\delta O_2/N_2$  and the whole summer insolation, while it reaches 2 ky when comparing  $\delta O_2/N_2$  with insolation the 21<sup>st</sup> of December. This results from the almost constant phase delay of 2 ky between insolation the 21<sup>st</sup> of December and whole summer insolation.

## **5- Discussion: possible use of $\delta O_2/N_2$ and $\delta^{18}O_{atm}$ for testing or improving the EDC3 glaciological timescale?**

### **a. Testing EDC3 using $\delta O_2/N_2$ and local insolation**

Confirming previous studies, we have identified a general good agreement between  $\delta O_2/N_2$  and local insolation on the EDC ice core between 300 and 800 ka. Based on the calculation of correlation coefficients and phase delays, we can however not conclude firmly that  $\delta O_2/N_2$  should be tied over the whole EDC record to the local insolation on the 21<sup>st</sup> of December (or in December) as it has been done in Vostok or Dome F. First,  $\delta O_2/N_2$  on the classical EDC3 timescale correlates on some time periods slightly better with the whole summer insolation than with the 21<sup>st</sup> of December insolation. We observe an average shift of 2 ky between  $\delta O_2/N_2$  on EDC3 timescale and the 21<sup>st</sup> of December local insolation, while this average shift is nil between  $\delta O_2/N_2$  on EDC3 timescale and the whole summer local insolation.

The different correlations and shifts can have different origins: 1- a systematic bias of the EDC3 timescale toward too old ages over the 300-800 kyrs BP period; 2- the influence of solstice day insolation on  $\delta O_2/N_2$  is not through the modification of the structure of the surface snow but through the modification of snow over a large firn depth (which will induce a shift of several ky between changes in summer solstice day insolation and changes in  $\delta O_2/N_2$ ); 3- the target curve for  $\delta O_2/N_2$

record over 300 – 800 ka at Dome C should be the integrated summer insolation or insolation at another date than the solstice day.

First, if the problem is in the EDC3 timescale, the correlation and phase delays between  $\delta O_2/N_2$  and insolation curves enable an independent estimate of the EDC3 age scale uncertainty. Our data suggest that the EDC3 dating is correct within  $\pm 3$  ky (i.e. 2 ky due to the average phase delay or using of the correct target curve plus 1 ky due to uncertainty in the filtering) over the period 300-800 ka with the exception of four intervals marked by larger uncertainties. During the periods 390-460 ka, around 550 ka, around 650 ka and around 750 ka, the EDC3 age scale uncertainty could be as large as  $\pm 7$  ky (i.e. 5 ky due to the phase delay including the uncertainty on the proper correct target curve plus 2 ky due to uncertainty in the filtering method).

We now examine the implications of our results for the uncertainties linked with the  $\delta O_2/N_2$  orbital dating method. Previous studies suggested an overall uncertainty of 2 ky. However, our tests suggest that the method uncertainty should take into account the effects of filtering and the choice of a specific target insolation curve. These two uncertainties were not explicitly taken into account in previous studies and they are already larger than 2 ky by themselves.

We now examine the opportunity to improve the EDC3 timescale by tuning our  $\delta O_2/N_2$  record on the local summer insolation curve. This requires peak to peak correspondence. However, such systematic correspondence is sometimes difficult to identify, in particular during period with low eccentricity. A first example can be seen over the low eccentricity period between 390 and 460 ka, when the insolation curves display two small peaks or shoulders at 399 and 436 ka (Figure 5). These secondary peaks are neither clearly seen in our filtered  $\delta O_2/N_2$  signal nor in the original  $\delta O_2/N_2$  record. Several hypotheses can be examined to explain this lack of detection: (1) our  $\delta O_2/N_2$  record is of poor quality and the signal is so impacted by gas loss that the missing  $\delta O_2/N_2$  variations lie within the noise; or (2) such small variations of insolation do not impact  $\delta O_2/N_2$ .

Whatever the causes of such mismatch, the time difference between the two insolation minima on each side of the small peaks reaches up to 20 ky (for the 436 ka peak). This difference will lead to a tuning uncertainty of up to 10 ky over this period, if we match the mid-slopes of the  $\delta O_2/N_2$  record with the mid-slopes of the insolation target curve as is classically done. The second example corresponds to the period at 635-670 ka. Here, while insolation exhibits only one large peak (16 ky between the two mid-slopes), the filtered  $\delta O_2/N_2$  record shows a double peak (24 ky between the two external mid-slopes, Figure 5). This double peak may result from noise in our record or by additional factors influencing  $\delta O_2/N_2$ . Using mid-slopes of these peaks for deducing an orbital chronology would lead to a local uncertainty of 4 ky.



From our data, it appears that the exact matching of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with local summer insolation is sometimes limited, especially in periods associated with low eccentricity. In these low eccentricity periods and at least for the Dome C  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record, the uncertainty for mid-slopes matching between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record and local insolation should be increased up to 10 ky.

#### **b. Combined use of $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$**

The isotopic composition of oxygen in atmosphere ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) recovered from the isotopic analysis of  $\delta^{18}\text{O}$  in air trapped in ice cores has largely been used in previous dating studies because of its strong link to precession [Petit et al., 1999; Shackleton et al., 2000; Dreyfus et al., 2007]. Figure 5 displays the relationship between the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record from the EDC ice core [Dreyfus et al., 2007] and the precession parameter over the period 306 – 796 ka (1 ky re-sampling and 15-50 ky band pass filter). Dreyfus et al. [2007] and Landais et al. [2010] have already shown the high correlation between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession over this time period. Here, we additionally display the phase delay between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession (Figure 5). On average, this phase delay is around 5.5 ky, i.e. very similar to what has been observed over the last deglaciation [Dreyfus et al., 2007]. This phase delay is nearly constant except between 360 and 450 ka and around 750 ka (and, in a weaker extent, around 550 ka and 650 ka). This phase delay is thus constant over the periods where the comparison of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and insolation curves has revealed that the EDC3 timescale was correct. This suggests that the link between precession and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , despite the complex interplay of biosphere and hydrological cycle modifications, is robust in different climatic states. The coincidence of changing phase lags between insolation and both  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  suggest that the EDC3 chronology is wrong during these time intervals, by more than XX ky.

#### **c. Comparison with $\delta\text{D}$ and $\text{CH}_4$ profiles.**

The previous studies on  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  have already shown that  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is not significantly influenced by the local climate (temperature and/or precipitation rate). This is evidenced by the lack of correlation between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and climatic records (such as ice  $\delta\text{D}$ ) on Antarctic ice cores [Kawamura et al., 2007; Suwa and Bender, 2008a]. While  $\delta\text{D}$  exhibits power at the precession and obliquity ranges, there is a large lag with respect to local summer insolation [e.g. Jouzel et al 2007], in contrast to  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$ . Moreover, the observed similar link between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and local summer insolation in both Greenland and Antarctic ice cores despite different climatic evolutions emphasizes this conclusion [Suwa and Bender, 2008b].

Nevertheless, we explore now the possible influence of local climate on the link between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and local summer insolation (precession). We hereafter compare the timing of the problematic periods identified on the phase delays previously discussed (Figure 5) to the  $\delta\text{D}$  and  $\text{CH}_4$

profiles of the EDC ice cores. These two parameters are believed to be mainly influenced by climate (Antarctica temperature for  $\delta D$  and northern hemisphere climate with a complex interplay of low and high latitudes for  $CH_4$  [Chappellaz et al., 1993]). The four problematic periods previously identified from  $\delta O_2/N_2$  and  $\delta^{18}O_{atm}$  variations (yellow in Figure 6) are not preferentially associated with glacial or interglacial periods as depicted by the methane or  $\delta D$  records. As a consequence, we rule out any systematic climatic effect that would alter the variations of the phase delay between  $\delta O_2/N_2$  ( $\delta^{18}O_{atm}$ ) and local summer insolation (precession). This leads to the conclusion that the problematic periods (yellow bands on Figure 6) are intervals where the EDC3 chronology should be revised based on the  $\delta O_2/N_2$  and  $\delta^{18}O_{atm}$  constraints.

The precession signature is significant in both EDC methane and  $\delta D$  records, albeit with a weaker magnitude than for  $\delta O_2/N_2$  and  $\delta^{18}O_{atm}$  records because of a larger influence of obliquity and 100 ky periodicities [Jouzel et al., 2007; Loulergue et al., 2008]. We finally examine for each of these parameters the link to precession in the 15-50 ky range (choosing a smaller frequency range, i.e. 15-30 ky, do not change the results significantly). Interestingly, the phase delays of the band pass filtered  $\delta D$  and  $CH_4$  precession are consistent and both show (Figure 6): highest lags during the problematic period between 360 and 450 ka, followed by a low lag between 450 and 500 ka and a strong decrease of the phase delay between  $\delta D$  and precession around 500 ka. Finally, we observe a parallel slow increase of the two phase delays between 650 and 550 ka. While the first period between 360 and 450 ka is potentially related to mismatches in the EDC3 age scale (see previous section) or/and to specific climatic responses to the orbital forcing during a low eccentricity period, we could not identify particular dating problem over the other periods when the phase delays between  $\delta D$  ( $CH_4$ ) and precession are exhibiting significant variations. This suggests that the links between precession and  $CH_4$  ( $\delta D$ ) are complex and non stationary. This confirms that these two parameters should not be used for orbital dating purposes at least over the time period 300-800 ka (Schmidt et al., 2003; Landais et al., 2010).

#### **d- Constraints on MIS 11 duration from the $\delta O_2/N_2$ record**

Marine Isotopic Stage 11 is 31.7 ky long on the EDC3 timescale if we use a threshold of -403‰ as the minimum  $\delta D$  value for the interglacial period [EPICA comm. members, 2004]. Within the EDC3 age scale, MIS11 appears as the longest Antarctic warm period (or, by abuse of language, interglacial period as identified in Antarctica) over the last 800 ky. The long duration of such interglacial period has been challenged by Lisiecki and Raymo [2005] and Kawamura et al. [2009]. We have suggested above that the EDC3 timescale must be reexamined between 390 and 450 ka based on the link

between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and summer insolation on one side and between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession on the other side. Hereafter, we apply the orbital  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  tuning method on the EDC ice core MIS11 interval.

With this aim, we present on Figure 7 a comparison of filtered solstice summer insolation and  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and a peak to peak correspondence between the two curves. As already mentioned, this peak correspondence is difficult because some orbital peaks may be missing in the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record in this period of low eccentricity. The shortest possible MIS11 time duration can however be estimated by matching the minima and maxima of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with those of summer insolation (arrows on Figure 7). This leads to a minimal duration for MIS 11 of 21.5 ky, confirming the unusual length of this warm phase. We are aware that the uncertainty in using  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  for MIS11 dating can be associated with an uncertainty larger than 10 ky so that we cannot offer a new dating of MIS 11 but just the minimal MIS 11 duration based on the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  argument (the maximum duration being ~20 ky longer than this minimum duration). This range of MIS11 durations can be used to quantify the impact of dating uncertainties on the climate variability within MIS11 (Pol et al, in preparation).

## **6- Conclusion and perspectives**

We have presented the first record of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  over the EDC ice core covering the period between 306 and 796 ka with a mean resolution of about 1.5 ky. Most of the samples were stored at -20°C for 1 year or more before their analysis so that they are affected by gas loss fractionation strongly imprinting the raw  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  data. Using high precision  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements performed on similar depths on EDC samples carefully kept frozen at -50°C, we were able to propose two gas loss corrections to build composite  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  curves. Using one or another gas loss correction has no significant influence on the orbital chronology issue: however, the band pass filtering method can lead to an uncertainty larger than 2 ka.

The frequency spectrum of EDC  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  composite curves is very similar to the one of local summer insolation over the period 300-800 ka as previously observed for other ice core  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records over the 0-400 ka period. Using such property, we have explored the added value of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  signal to test the EDC3 age scale over the period 300-800 ka following previous studies performed on the Vostok and Dome F ice cores over the last 400 ka. In our case, the correspondence of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  with local summer solstice insolation is not obvious because (1) the correlation of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is sometimes better with an integrated summer insolation curve than with a daily insolation curve (both being shifted by 2 ky one vs. the other) and (2) there is a mean phase delay of 2 ky between our filtered  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record and the local summer solstice insolation. Moreover, we have shown that for several low eccentricity time periods, it remains a challenge to identify unambiguously peak to peak correspondence between

$\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and insolation. These two effects result in a large uncertainty (more than 10 ky locally) in the determination of a new chronology, hence much larger than the 2 ky uncertainties obtained from 0 to 360-400 ky for the Dome F and Vostok  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records.

Even if we call for cautiousness in the use of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  as a unambiguous dating tool and if this uncertainty prevents us from using our  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  constraints for building a new EDC timescale, we can still use the comparison between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and local summer insolation to test the current EDC3 chronology. First, we show that over the major part of the 300-800 ka period, EDC3 is correct within the published uncertainty (6 ky). We however identify several specific periods where the chronology should be improved. The identification of problematic time intervals in the EDC3 age scale is strengthened by similar anomalies observed in the phase delays of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  vs. local summer insolation and of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  vs. precession. These anomalies are observed during periods of low eccentricity but are not linked to local nor global climate evolution. Taking into account the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  constraints, we thus call for a revision of the EDC age scale over the following periods: 360-450 ka, 520-560 ka, 630 – 670 ka and 720 – 760 ka. For the problematic period of MIS 11, our  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  constrain allows to calculate a minimum duration of 21.5 ky for this exceptionally long warm period.

In order to improve the dating of the oldest Antarctic records (EDC and Dome F), it would be valuable to produce high accuracy records of total air content,  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  over the period 300-800 ka. The consistency of the various records in two ice cores would allow to establish improved age scales. Our long  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record further reveals that the variance of the signal is preserved back to 800 ka close to bedrock, and that, if stored at  $-50^\circ\text{C}$ , deep and old ice can provide very accurate  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  records which provide a complementary dating tool. This has strong implications for the IPICS oldest ice challenge, with the target to obtain Antarctic ice cores spanning more than one million years and to date them.

### **Acknowledgements:**

We would like to thank Benedicte Minster for the help in the measurements as well as Catherine Ritz, Olivier Cattani and Sonia Falourd for the complicated cutting and transportation of EDC samples at  $-50^\circ\text{C}$ . This project benefited from the founding of the European project EPICA-MIS as well as from the French ANR PICC.

Aciego, S., B. Bourdon, J. Schwander, H. Baur, and A. Forieri (2010), Toward a radiometric ice clock : U-series of the Dome C ice core, *TALDICE-EPICA science meeting, April 12<sup>th</sup>-15<sup>th</sup>, Rome (Italy)*.

- Bar-Matthews, M., A. Ayalon, M. Gilmour, A. Matthews, and C. J. Hawkesworth (2003), Sea-land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3181-3199.
- Battle, M., M. L. Bender, T. Sowers, P. P. Tans, J. H. Butler, J. W. Elkins, J. T. Ellis, T. Conway, N. Zhang, P. Lang, and A. D. Clarke (1996), Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole, *Nature*, 383, 231-235.
- Bender, M., T. Sowers, and L. Labeyrie (1994), The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core, *Global Biogeochemical Cycles*, 8, 363-376.
- Bender, M., T. Sowers, and V. Lipenkov, 1995, On the concentrations of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar in trapped gases from ice cores: *Journal of Geophysical Research*, v. 100, p. 18,651-18,660.
- Bender, M. L. (2002), Orbital tuning chronology for the Vostok climate record supported by trapped gas composition, *Earth and Planetary Science Letters*, 204, 275-289.
- Berger A. and Loutre M.F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews*, 10, 297-317
- Berger A. and M.F. Loutre, 2004. Astronomical theory of climatic change. In: From Indoor Air Pollution to the Search for the Earth like Planets in the Cosmos. C. Boutron (ed.), *Journal de Physique IV*, vol. 121, EDP, Sciences, Les Ulis, pp. 1-35; DOI: 10.1051/jp4:2004121001
- T. Blunier, R. Spahni, J.-M. Barnola, J. Chappellaz, L. Louergue, and J. Schwander, Synchronization of ice core records via atmospheric gases, *Clim. Past*, 3, 325-330, 2007
- Chappellaz, J., T. Blunier, D. Raynaud, J.-M. Barnola, J. Schwander, and B. Stauffer (1993), Synchronous Changes in Atmospheric CH<sub>4</sub> and Greenland Climate between 40 kyr and 8 kyr BP, *Nature*, 366(6454), 443-445.
- Dreyfus, G. B., F. Parrenin, B. Lemieux-Dudon, G. Durand, V. Masson-Delmotte, J. Jouzel, J.-M. Barnola, L. Panno, R. Spahni, A. Tisserand, U. Siegenthaler, and M. Leuenberger (2007), Anomalous flow below 2700 m in the EPICA Dome C ice core detected using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measurements, *Climate of the Past*, 3, 341-353.
- Dreyfus, G. B., La composition isotopique de l'air piégé dans la glace: interprétation climatique et outil chronologique. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6*, pp 173 (2008).
- Dunbar, N., W. McIntosh, and R. Esser (2008), Physical setting and tephrochronology of the summit Caldera ice record at Mount Moulton, West Antarctica, *Bulletin of the Geological Society of America*, 7-8, 796-812.

- Durand, G., Svensson, A., Persson, A., Gagliardini, O., Gillet-Chaulet, F., Sjolte, J., Montagnat, M., Dahl-Jensen, D., Evolution of the texture along the EPICA Dome C ice core, Physics of ice core records II, T. Hondoh, Hokkaido University press, 2010.
- Hoffmann, G., Cuntz, M., Weber, C., Ciais, P., Friedlingstein, P., Heimann, M., Jouzel, J., Kaduk, J., Maier-Reimer, E., Seibt, U., Six, K. (2004), A model of the Earth's Dole effect, *Global Biogeochem. Cycles*, Vol. 18, No. 1, GB100810.1029/2003GB002059
- Huber, C., U. Beyerle, M. Leuenberger, J. Schwander, R. Kipfer, R. Spahni, J. P. Severinghaus, and K. Weiler (2006), Evidence for molecular size dependent gas fractionation in firn air derived from noble gases, oxygen and nitrogen measurements, *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 61-73.
- Huybers and Denton, *Antarctic temperature at orbital time scales controlled by local summer duration*, Nature Geoscience, 2008
- Ikeda-Fukazawa, T., K. Fukumizu, K. Kawamura, S. Aoki, T. Nakazawa, and T. Hondoh (2005), Effects of molecular diffusion on trapped gas composition in polar ice cores, *Earth and Planetary Science Letters* 229, 183-192.
- Jouzel, J., V. Masson-Delmotte, O. Cattani, G. Dreyfus, S. Falourd, G. Hoffmann, B. Minster, J. Nouet, J.-M. Barnola, H. Fisher, J.-C. Gallet, S. Johnsen, M. Leuenberger, L. Loulergue, D. Luethi, H. Oerter, F. Parrenin, G. Raisbeck, D. Raynaud, A. Schilt, J. Schwander, J. Selmo, R. Souchez, R. Spahni, B. Stauffer, J. P. Steffensen, B. Stenni, T. F. Stocker, J.-L. Tison, M. Werner, and E. W. Wolff (2007), Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years, *Science*, 317, 793-796.
- Kawamura, K., T. Nakazawa, S. Aoki, S. Sugawara, Y. Fuji, and O. Wanatabe (2003), Atmospheric CO<sub>2</sub> variations over the last three glacial-interglacial climatic cycles deduced from the Dome Fuji deep ice core, Antarctica using a wet extraction technique, *Tellus*, 55B, 126-137.
- Kawamura, K., F. Parrenin, L. Lisiecki, R. Uemura, F. Vimeux, J. P. Severinghaus, M. A. Hutterli, T. Nakazawa, S. Aoki, J. Jouzel, M. E. Raymo, K. Matsumoto, H. Nakata, H. Motoyama, S. Fujita, K. Goto-Azuma, K. Fujii, and O. Watanabe (2007), Northern hemisphere forcing of climatic cycles over the past 360,000 years implied by accurately dated Antarctic ice cores, *Nature*, 448, 912-916.
- Kawamura, K., Aoki, S., Nakazawa, T., Accurate chronology of the Dome Fuji ice core based on O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio of trapped air, PAGES OSM, Corvallis, July 2009.
- Kipfstuhl, S., S. H. Faria, N. Azuma, J. Freitag, I. Hamann, P. Kaufmann, H. Miller, K. Weiler, and F. Wilhelms (2009), Evidence of dynamic recrystallization in polar firn, *Journal of Geophysical Research*, 114, B05204, doi:10.1029/2008JB005583.



Landais, A., N. Caillon, J. Severinghaus, J. Jouzel, and V. Masson-Delmotte (2003), Analyses isotopiques à haute précision de l'air piégé dans les glaces polaires pour la quantification des variations rapides de température: méthodes et limites, *Notes des activités instrumentales de l'IPSL*, note n°39.

Landais, A., D. Dreyfus, E. Capron, M. F. Sanchez-Goni, S. Desprat, J. Jouzel, G. Hoffmann, and S. Johnsen (2010), What drive orbital- and millennial-scale variations of the  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen ?, *Quaternary Science Reviews*, 29, 235-246.

Lemieux-Dudon, B., Blayo, E., Petit, J.-R., Waelbroeck, C., Svensson, A., Ritz, C., Barnola, J.-M., Narcisi, B.-M., Parrenin, F. (2010), *Consistent dating for Antarctic and Greenland ice cores*, *Quaternary Science Reviews*, 29, 8-20.

Lisiecki, L. E., and M. E. Raymo (2005), A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records, *Paleoceanography*, 20, PA1003, doi:10.1029/2004PA001071

Loulergue, L., A. Schilt, R. Spahni, V. Masson-Delmotte, T. Blunier, B. Lemieux, J.-M. Barnola, D. Raynaud, T. F. Stocker, and J. Chappellaz (2008), Orbital and millennial-scale features of atmospheric  $\text{CH}_4$  over the past 800,000 years, *Nature*, 453(7193), 383-386.

Loutre M.F., Paillard D., vimeux F., Cortijo E., 2004. Does mean annual insolation hace the potential to change the climate? *Earth and Planetary Sciences Letters*, Vol 221/1-4 pp 1-14

Lüthi, D., M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J.-M. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, and T. F. Stocker (2008), High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present, *Nature*, 453, 379-382.

Mallat, S., 1998. *A wavelet Tour of Signal Processing*, Academic Press.

Martinson, D. G., N. G. Pisias, J. D. Hays, J. Imbrie, T. C. Moore, and N. J. Shackleton (1987), Age dating and the orbital theory of the ice ages: Development of a high resolution 0 to 300'000 year chronostratigraphy, *Quaternary Research*, 27(1), 1-29.

Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P. 1996. Macintosh program performs time-series Analysis. *Eos Trans. AGU* 77(39), 379.

Parrenin, F., J. M. Barnola, J. Beer, T. Blunier, E. Castellano, J. Chappellaz, G. Dreyfus, H. Fischer, S. Fujita, J. Jouzel, K. Kawamura, B. Lemieux-Dudon, L. Loulergue, V. Masson-Delmotte, B. Narcisi, J. R. Petit, G. Raisbeck, D. Raynaud, U. Ruth, J. Schwander, M. Severi, R. Spahni, J. P. Steffensen, A. Svensson, R. Udisti, C. Waelbroeck, and E. Wolff (2007), The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core, *Climate of the Past*, 3(3), 485-497.

Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, M. Davis, G. Delaygue, M. Delmotte, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman, and M. Stievenard (1999), Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, *Nature*, 399, 429-436.

- Pol, K., V. Masson-Delmotte, S. Johnsen, M. Bigler, O. Cattani, G. Durand, S. Falourd, J. Jouzel, B. Minster, F. Parrenin, C. Ritz, H. C. Steen-Larsen, and B. Stenni (in revision), New MIS 19 EPICA Dome C high resolution deuterium data: hints for a problematic preservation of climate variability in the “oldest ice”, *Earth and Planetary and Sciences Letters*.
- Pol, K., M. Debret, V. Masson-Delmotte, E. Capron, O. Cattani, D. Dreyfus, S. Falourd, J. Johnsen, J. Jouzel, A. Landais, B. Minster, and B. Stenni (in prep.), Sub-millennial climate variability during MIS 11 revealed by high resolution EPICA Dome C isotopic data – A comparison with the Holocene.
- Raisbeck, G. M., F. Yiou, J. Jouzel, T. F. Stocker, "Direct north-south synchronisation of abrupt climate change record in ice cores using Beryllium 10", *Climate of the Past*, 3/3, 541-547, 2007
- Raynaud, D., V. Lipenkov, B. Lemieux-Dudon, P. Duval, M.-F. Loutre, and N. Lhomme (2007), The local insolation signature of air content in Antarctic ice. A new step toward an absolute dating of ice records, *Earth and Planetary Science Letters*, 261, 337-349.
- Ruddiman, W. F., and M. E. Raymo (2003), A methane-based time scale for Vostok ice, *Quaternary Science Reviews*, 22, 141-155.
- Schmidt, G.A., D.T. Shindell, and S. Harder, 2004: A note on the relationship between ice core methane concentrations and insolation. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L23206, doi:10.1029/2004GL021083.
- Severinghaus, J. P., T. Sowers, E. J. Brook, R. B. Alley, and M. L. Bender (1998), Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval from thermally fractionated gases in polar ice, *Nature*, 391(6663), 141-146.
- Severinghaus, J. P., and M. O. Battle (2006), Fractionation of gases in polar ice during bubble close-off: New constraints from firn air Ne, Kr and Xe observations, *Earth and Planetary Science Letters*, 244(1-2), 474-500.
- Shackleton, N. J., M. A. Hall, and E. Vincent, 2000, Phase relationships between millennial-scale events 64,000-24,000 years ago: *Paleoceanography*, v. 15, p. 565-569.
- Suwa, M., and M. L. Bender (2008a), O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of occluded air in the GISP2 ice core, *Journal of Geophysical Research*, 113(D11), D11119, doi:10.1029/2007JD009589.
- Suwa, M., and M. L. Bender (2008b), Chronology of the Vostok ice core constrained by O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratios of occluded air, and its implication for the Vostok climate records, *Quaternary Science Reviews*, 27, 1093- 1106.
- Svensson, A., K. K. Andersen, M. Bigler, H. B. Clausen, D. Dahl-Jensen, S. M. Davies, S. J. Johnsen, R. Muscheler, F. Parrenin, S. O. Rasmussen, R. Röthlisberger, I. Seierstad, J. P. Steffensen, and B. M. Vinther (2008), A 60 000 year Greenland stratigraphic ice core chronology, *Climate of the Past*, 4, 47-57.

Torrence, C., Compo, G.P., 1999. A practical guide to wavelet analysis. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 79, 61-78.

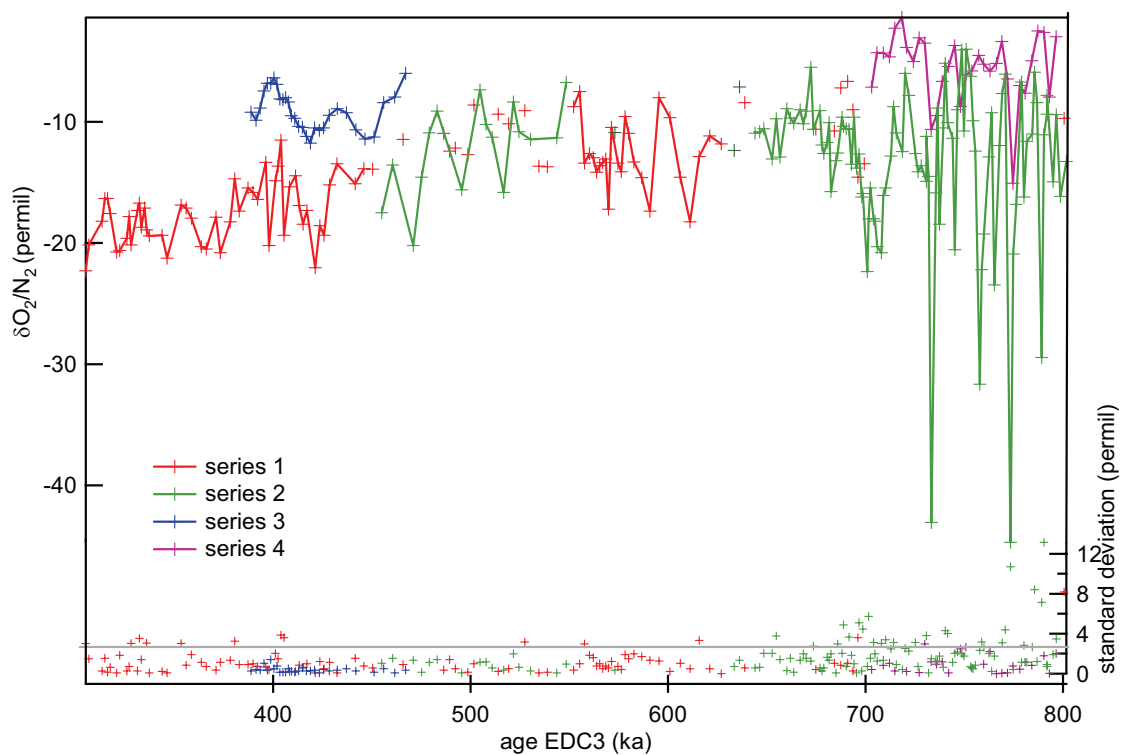
Yiou, F., G. M. Raisbeck, S. Baumgartner, J. Beer, C. Hammer, S. Johnsen, J. Jouzel, P. W. Kubik, J. Lestringuez, M. Stievenard, M. Suter, and P. Yiou (1997), Beryllium 10 in the Greenland Ice Core Project ice core at Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research*, 102(C12), 26783-26794.

**Table 1**

Series	Depth levels	Depth resolution	Mass Spectrometer	Year (A.D.)	Pooled standard deviation (‰)
1 (red)	110	- 3 m between 2483-2850 m - 20 m between 2850-3100 m	Finnigan MAT 252	2004	1.3
2 (green)	118	- 20 m between 2800-3040 m - 1.5 m between 3040-3200 m	Thermo Delta V	2005	2.05
3 (blue)	30	- 4 m between 2822-2893 m	Thermo Delta V	2007	0.32
4 (purple)	29	- 5 m between 3105 and 3188 m	Thermo Delta V	2008	1.03

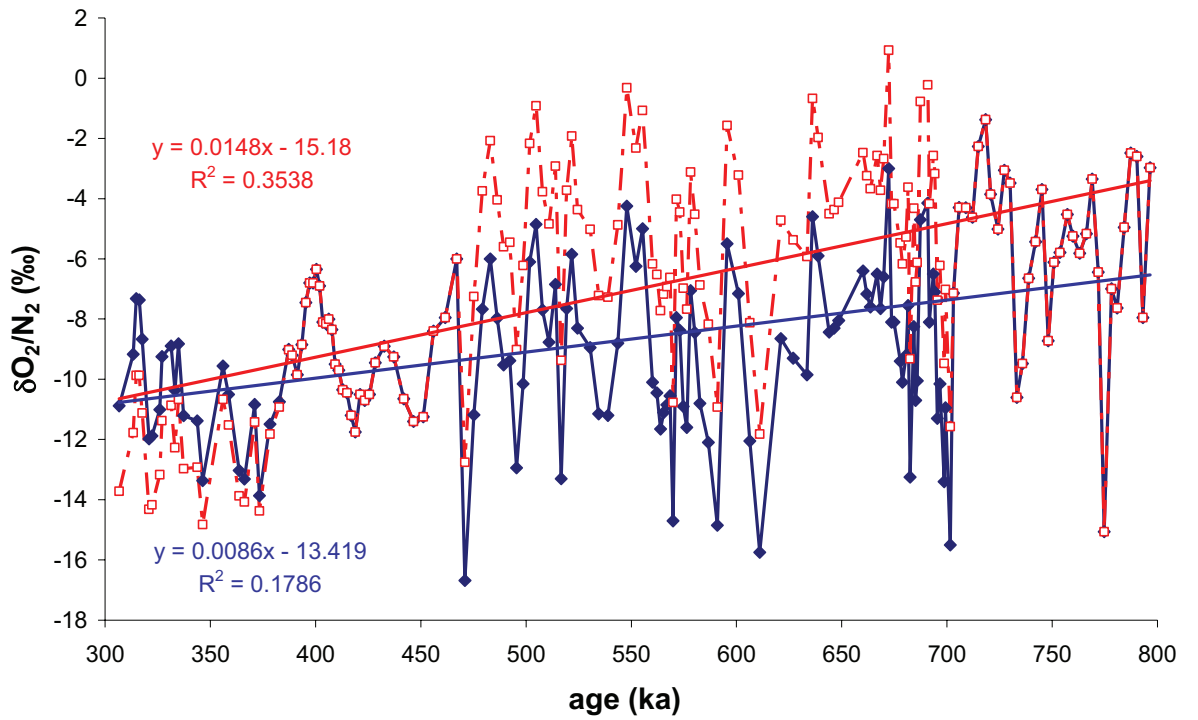
Details of the 4 different series of  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  data measured at LSCE on the EDC ice core. We indicate the number of the series as referenced in the text, the number of depth levels studied, the mean depth interval, the mass spectrometer on which the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  measurements were carried, the year when the analyses were performed and the pooled standard deviation associated with each series.

**Figure 1**



Raw  $\delta O_2/N_2$  records (%) (top, details on the series description are given on Table 1 : series 1 in red, series 2 in green, series 3 in blue, series 4 in purple) and associated uncertainty (1 $\sigma$ , bottom) vs. EDC3 ice age.

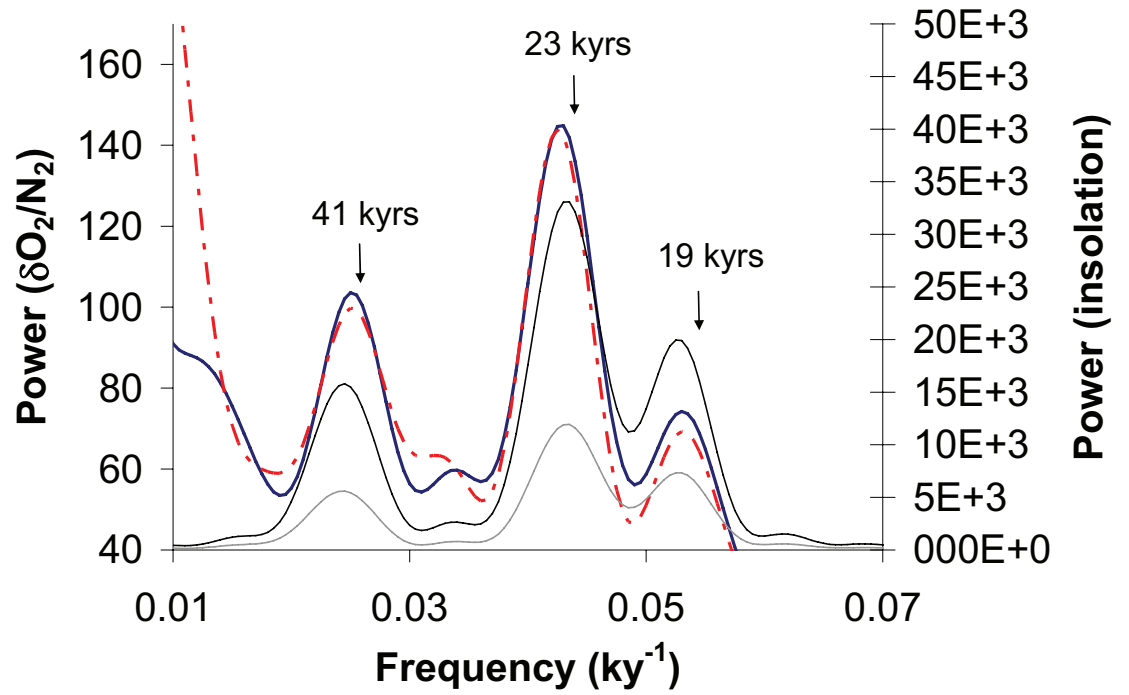
**Figure 2**



Composite  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  curves (‰) after outlier removal and with the two gas loss corrections (red: curve 1 ; blue : curve 2) as a function of EDC3 ice age (ka).



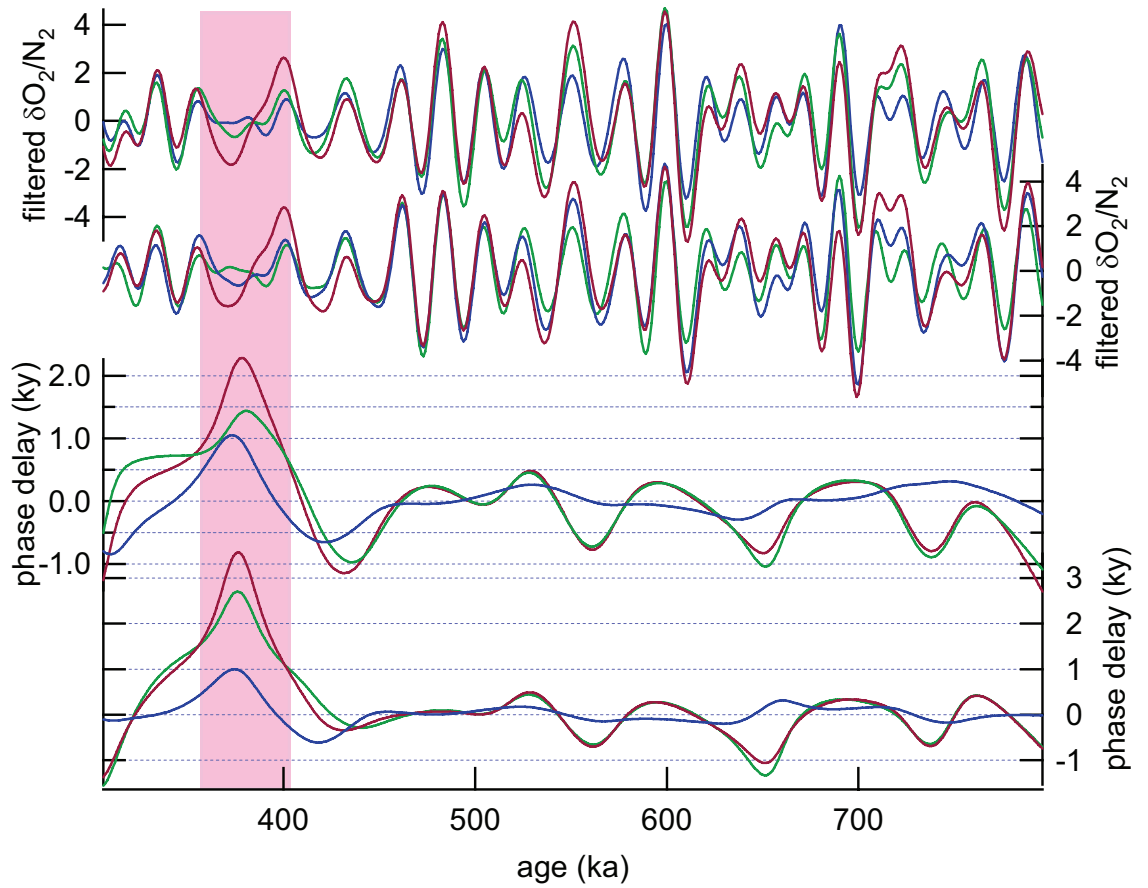
**Figure 3**



Spectral analysis of:

- the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  composite curves (gas loss correction 1 in red and gas loss correction 2 in blue)
- the insolation curves (black: 21st Decembre insolation at 75°S; grey: 21<sup>st</sup> Dec – 21<sup>st</sup> March insolation at 75°S)

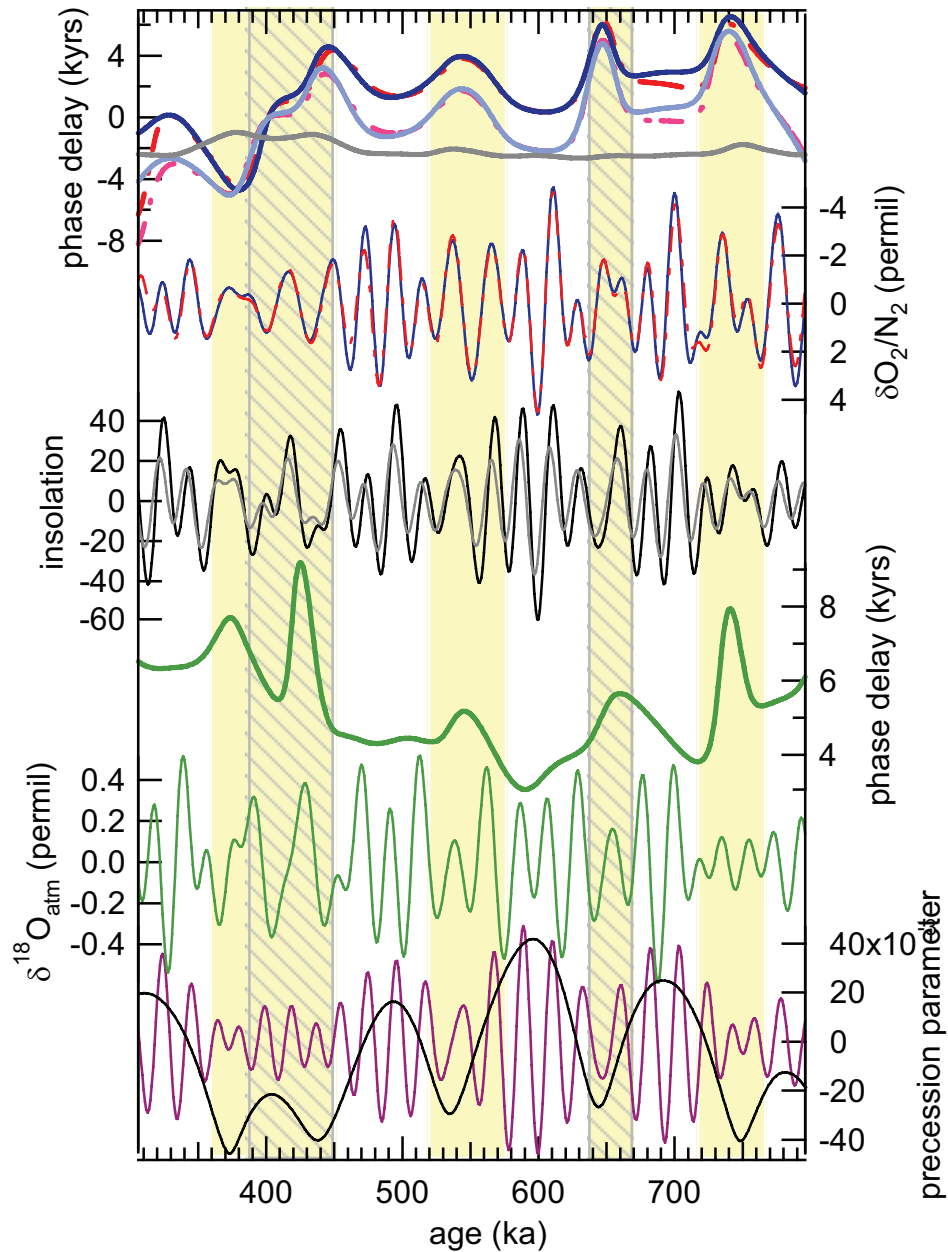
**Figure 4**



Effect of band pass filtering of the  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  record. From top to bottom

- Filtered  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  signal with “gas loss correction 1” (i.e. curve 1) for frequencies corresponding to 15-50 ky (blue), 15-33 ky (green), 15-100 ky (purple).
- Filtered  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  signal with “gas loss correction 2” (i.e. curve 2) for frequencies corresponding to 15-50 ky (blue), 15-33 ky (green), 15-100 ky (purple).
- Phase delays between (1) filtered curves at 15-100 ky and at 15-33 ky (purple), (2) filtered curves at 15-100 ky and at 15-50 ky (blue), (3) filtered curves at 15-50 ky and 15-33 ky (green). The original composite curve for  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is the one obtained with gas loss correction 1.
- Phase delays between (1) filtered curves at 15-100 ky and at 15-33 ky (purple), (2) filtered curves at 15-100 ky and at 15-50 ky (blue), (3) filtered curves at 15-50 ky and 15-33 ky (green). The original composite curve for  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  is the one obtained with gas loss correction 2.

**Figure 5**



Possible constraints from  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  records when compared to local summer insolation and precession curves. From top to bottom:

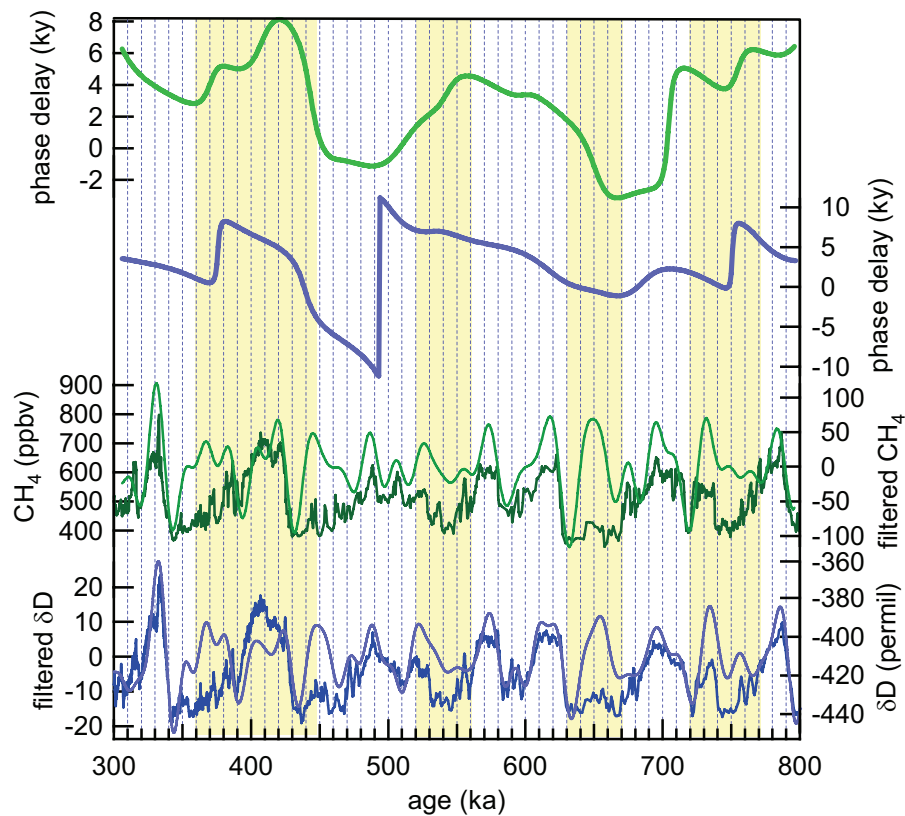
- Phase delay between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and local summer insolation curves (red: between curve 1 and December 21<sup>st</sup> insolation at 75°S; light red: between curve 1 and December 21<sup>st</sup> to March 21<sup>st</sup> insolation at 75°S; dark blue: between curve 2 and 21<sup>st</sup> of December insolation at 75°S; light blue: between curve 2 and 21<sup>st</sup> of December and 21<sup>st</sup> of March insolation at 75°S) and phase delay between 21<sup>st</sup> of December insolation and 21<sup>st</sup> of December to 21<sup>st</sup> of March insolation at 75°S (grey)
- $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  curves (red: curve 1; blue: curve 2) from the EDC ice core after 1 ky re-sampling and band pass filtering between 15 and 50 ky.

- 75°S summer insolation (black: 21<sup>st</sup> of December; grey: 21<sup>st</sup> of December to 21<sup>st</sup> of March)
- Phase delay between  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  and precession
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  record at EDC [Dreyfus et al., 2007] (1 ky re-sampled, filtered in the range 15-50 ky)
- Precession (purple) and eccentricity (black)
- insolation (purple); eccentricity (black)

The dashed periods are those when the peak to peak correspondence between  $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  and insolation is difficult to visualize.

The periods highlighted in yellow correspond to significant changes in the two phase delays ( $\delta\text{O}_2/\text{N}_2$  vs. insolation and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  vs. precession).

**Figure 6**

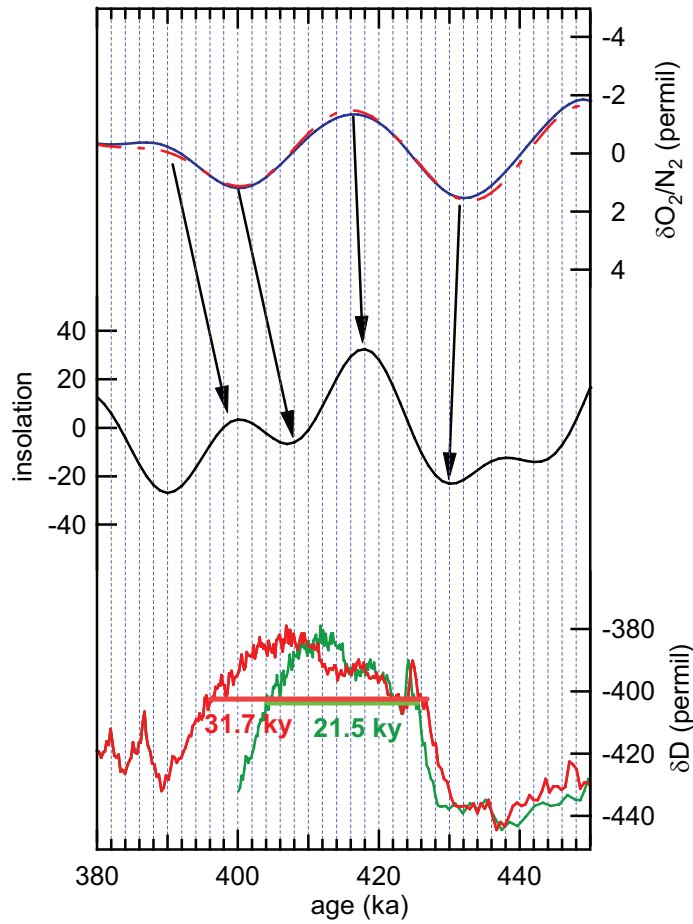


From top to bottom:

- Phase delay between CH<sub>4</sub> (resampled every 1 kyr and filtered between 15 and 50 kyrs) and precession
- Phase delay between δD (resampled every 1 kyr and filtered between 15 and 50 kyrs) and precession
- Raw CH<sub>4</sub> record from the EDC ice core [Louergue et al., 2007] (dark green) and filtered record ( resampling every 1 ky and filtering between 15 and 50 ky , light green)
- Raw δD record from the EDC ice core [Jouzel et al., 2007] (dark blue) and filtered record ( re-sampling every 1 ky and filtering between 15 and 50 ky (light green)

The periods highlighted in yellow are the same as in Figure 5

**Figure 7**



Possible constraints on the duration of MIS 11 from the correspondence between  $\delta O_2/N_2$  and December 21<sup>st</sup> insolation at 75°S. We propose an extreme correspondence of the minima and maxima of the  $\delta O_2/N_2$  record with the maxima and minima of the insolation curve to determine the minimum possible duration of MIS 11 (see arrows). From top to bottom:

- Filtered (15-50 ky)  $\delta O_2/N_2$  record (red: gas loss correction 1; blue: gas loss correction 2)
- December 21<sup>st</sup> insolation at 75°S
- $\delta D$  record [Jouzel et al., 2007] on the original EDC3 timescale (red) and on an extreme timescale obtained by tuning  $\delta O_2/N_2$  variations on the insolation curve in a subjective way depicted by the black arrows (green).

The horizontal bars on the bottom panel with an ordinate intercept of -403‰ indicate the length of the MIS 11 interglacial on the EDC3 timescale (red) and the minimal length of the MIS 11 interglacial as deduced from the  $\delta O_2/N_2$  record (green).





## **Annexe 8. Greenland melting regulated Northern Hemisphere climate during the Last Interglacial (Govin et al., in revision, EPSL)**

### **Greenland melting regulated Northern Hemisphere climate during the Last Interglacial**

A. Govin, P. Braconnot, E. Capron, E. Cortijo, E. Jansen, L. Labeyrie, A. Landais, O. Marti, E. Michel, E. Mosquet, B. Risebrobakken, D. Swingedouw, C. Waelbroeck

*In review for Earth Planetary Science Letters*

#### **Abstract:**

High-resolution deep-sea sediment records are used to generate an overview of the North Atlantic and Southern Ocean climate evolution throughout the Last Interglacial period (LIG). They provide evidence of a period of continuous iceberg melting in the North Atlantic during the early LIG, although most Northern ice sheets of the previous glaciation had already disappeared. This late melting resulted in low salinity North Atlantic surface waters, weak ventilation of North Atlantic deep waters and delayed establishment of peak interglacial conditions, whereas high southern latitudes experienced a much earlier warming.

In order to evaluate consequences of this small but persistent freshwater injection, we used simulations performed with a 3D atmosphere-ocean global circulation model. Contrary to classical freshwater experiments, freshwater fluxes are here interactive with climate. In response to the melting of Greenland, North Atlantic surface waters were cooler and the Atlantic overturning circulation weaker during the early LIG than during the late LIG, when ice melting had ended. This study emphasizes the sensitivity of the North Atlantic climate to a modest melting of present-day ice sheets.



# **Northern ice sheet melting regulated Northern Hemisphere climate during the Last Interglacial**

Aline Govin <sup>a,1\*</sup>, Pascale Braconnot<sup>a</sup>, Emilie Capron<sup>a</sup>, Elsa Cortijo<sup>a</sup>, Jean-Claude Duplessy<sup>a</sup>, Eystein Jansen<sup>b</sup>, Laurent Labeyrie<sup>a</sup>, Amaelle Landais<sup>a</sup>, Olivier Marti<sup>a</sup>, Elisabeth Michel<sup>a</sup>, Eloi Mosquet<sup>a</sup>, Bjørg Risebrobakken<sup>b</sup>, Didier Swingedouw<sup>c</sup>, Claire Waelbroeck<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE/IPSL, CNRS-CEA-UVSQ), Gif sur Yvette, France.

<sup>b</sup> Bjerknes Centre for Climate Research, University of Bergen, Norway.

<sup>c</sup> CERFACS, Toulouse, France

\* corresponding author: Aline Govin – MARUM / Center for Marine Environmental Sciences - University of Bremen - Leobener strasse – 28359 Bremen - Germany

Email address: [agovin@marum.de](mailto:agovin@marum.de)

Phone number: +49-421-218-65507

Fax number: +49-421-218-65505

---

<sup>1</sup> Present address: MARUM / Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen, Germany.

## Abstract

High-resolution deep-sea sediment records are used to generate an overview of the North Atlantic and Southern Ocean climate evolution throughout the Last Interglacial period (LIG). They provide evidence of a period of persistent iceberg melting in the North Atlantic during the early LIG, although most Northern ice sheets of the previous glaciation had already disappeared. This melting resulted in low salinity North Atlantic surface waters, weak ventilation of North Atlantic deep waters and late establishment of northern peak interglacial conditions, whereas high southern latitudes experienced a much earlier warming. In order to evaluate consequences of this freshwater injection, we used simulations performed with a 3D atmosphere-ocean global circulation model. Contrary to classical freshwater experiments, freshwater fluxes are here interactive with climate. In response to the melting of Greenland, North Atlantic surface waters were cooler and the Atlantic overturning circulation weaker during the early LIG than during the late LIG, when ice melting had ended. This study emphasizes the sensitivity of the North Atlantic climate to the melting of present-day ice sheets.

Keywords: Last Interglacial, North Atlantic, Southern Ocean, thermohaline circulation, ice sheet melting, model simulations.

## 42 **1 Introduction**

43 The sequence of variations in the surface and deep oceans is well documented at high  
 44 northern and southern latitudes during the last deglaciation (Termination I) (see  
 45 Denton et al. (2010) for a review). In the southern hemisphere, the deglacial warming  
 46 is interrupted by the Antarctic Cold Reversal between 14.7 and 12.8 ka (e.g. Bianchi  
 47 and Gersonde (2004), Divine et al. (2010), Stenni et al. (2001)), whereas northern  
 48 latitudes of the North Atlantic exhibit increased sea surface temperatures (SST) (e.g.  
 49 Waelbroeck et al. (2001)) and enhanced Atlantic Meridional Overturning Circulation  
 50 (AMOC) (Gherardi et al., 2009; McManus et al., 2004) during the period 14.7-12.8 ka  
 51 compared to the preceding Heinrich Stadial 1. The Bølling-Allerød warm period thus  
 52 appears to be the northern counterpart of the southern Antarctic Cold Reversal (e.g.  
 53 Broecker (1998)).

54 A continuous warming trend then occurred between 12.8 and 11.7 ka in the southern  
 55 hemisphere, leading to high SST in the Southern Ocean as soon as 11.7 ka (e.g. Calvo  
 56 et al. (2007)). In the North Atlantic, the return to cold conditions during the Younger  
 57 Dryas (12.8-11.7 ka) was followed by AMOC resumption (Gherardi et al., 2009;  
 58 McManus et al., 2004) and surface-water warming (e.g. Waelbroeck et al. (2001)).  
 59 Temperature maxima were however not reached before ~8 ka at high northern  
 60 latitudes (Vinther et al., 2006). Similarly the Holocene sea level highstand was  
 61 reached around 7 ka (Fleming et al., 1998), i.e. several thousand years after the  
 62 beginning of warm conditions in the southern hemisphere.

63 The deglacial history of the penultimate deglaciation is less documented. Although  
 64 discrepancies between records exist (Adkins et al., 1997; Chapman and Shackleton,  
 65 1998; Desprat et al., 2007; Kelly et al., 2006; Oppo et al., 2001; Sarnthein and  
 66 Tiedemann, 1990; Weldeab et al., 2007), the existence of a northern temperature  
 67 reversal during Termination II appears unlikely (Carlson, 2008). The absence of  
 68 Younger Dryas-like event during Termination II has been explained by the boreal  
 69 summer insolation much higher during Termination II than during Termination I  
 70 (Ruddiman et al., 1980), which induced faster northern ice sheet retreat, greater  
 71 meltwater discharge (Carlson, 2008), and reduced AMOC until near the end of the  
 72 deglaciation (Oppo et al., 1997). Besides, discrepancies also exist on the SST  
 73 evolution of records from high latitudes of the North Atlantic throughout the Last  
 74 Interglacial (LIG) (Bauch and Erlenkeuser, 2008; Bauch and Kandiano, 2007; Cortijo  
 75 et al., 1994; Cortijo et al., 1999; Fronval et al., 1998; Oppo et al., 2006; Rasmussen et  
 76 al., 2003b; Risebrobakken et al., 2007; Van Nieuwenhove et al., 2008).

77 Here, following Waelbroeck et al. (2008), we develop a new consistent time frame  
 78 between northern and southern high latitudes to closely compare the climatic  
 79 evolution of the North Atlantic and the Southern Ocean over the period 130-115 ka.  
 80 We document a persistent melting of Northern Ice sheets (NIS) in the early LIG, with  
 81 clear imprints on North Atlantic surface waters and deep circulation. We then test our  
 82 climatic reconstructions using the response of a coupled ocean-atmosphere general



circulation model to insolation forcing, when the melting of the Greenland ice-sheet is or not accounted for.

## 2 Material and methods

### 2.1 Study sites and methods

We selected sediment cores with relatively high-sedimentation rate during the LIG (ranging from ~5 to 19 cm/ka) and establish a common time scale for all available proxies (stable isotope, Sea Surface Temperature, Ice-Rafted Detritus data). Three cores were selected in North Atlantic at increasing water-depths (Table 1). The core locations presently lie in North Atlantic Deep Waters (NADW). This data set was completed by two cores raised from basins where deep waters are formed today, one in the Norwegian Sea and one in the Labrador Sea, and by one core from the Indian sector of the Southern Ocean to compare the climatic evolution of both polar oceanic areas (Table 1).

All cores present high-resolution oxygen and carbon isotopic ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) records for both planktic and benthic foraminifera. Foraminiferal  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  analyses are expressed in ‰ versus Vienna PDB, defined with respect to NBS 19 calcite standard ( $\delta^{18}\text{O} = -2.20$  ‰ and  $\delta^{13}\text{C} = +1.95$ ‰). Benthic  $\delta^{18}\text{O}$  data are shown on the *Uvigerina* scale.  $\delta^{13}\text{C}$  data measured on the epibenthic *Cibicides* genus only are shown. We completed the benthic isotope record from the Southern Ocean core of Govin et al. (2009) to generate a full isotopic record with a resolution better than 0.5 ky over the whole period 130-115 ka.

Reconstructions of summer Sea Surface Temperatures (SST) are exclusively based on faunal assemblages of foraminifera in the North Atlantic and Southern Ocean cores for higher consistency. The resolution of SST data in the Southern Ocean core has also been refined, following the same methodology as Govin et al. (2009).

In the Norwegian and Labrador Sea cores, SST estimates were originally based on the percentage of the polar species *Neogloboquadrina pachyderma* sinistral. To generate SST records consistent with those of the other cores, we calculated the linear relationship linking summer SST and the percentage of *N. pachyderma* sinistral, in the 6 to 12°C range (Fig. 1).

Ice Rafted Detritus (IRD) data are expressed as the number of lithics per gram of dry sediment. IRD > 150 µm were counted in the North Atlantic and Labrador Sea cores, whereas IRD > 500 µm were counted in the Norwegian Sea core MD95-2010.

Finally, we reconstructed seawater  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ) variations in the North Atlantic cores CH69-K09 and ODP 980, as the residual between planktic  $\delta^{18}\text{O}$  and SST in the Shackleton's (1974) paleotemperature equation (Duplessy et al., 1991). The global ice-volume component has been corrected using the sea level curve from Waelbroeck et al. (2002), although sea level changes of small amplitude (< 10 m) during the 130-115 ka period (Waelbroeck et al., 2002) induced minor variations in foraminiferal  $\delta^{18}\text{O}$  (< 0.1 ‰). Finally, to overcome the absence of calibration between growth

temperature of foraminiferal calcification and summer SST (Duplessy et al., 1991) for the species *N. pachyderma* dextral (used in core ODP 980), only relative  $\text{TM}^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  variations are considered here. For both cores,  $\text{TM}^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  data are presented relatively to the mean ice volume-corrected  $\text{TM}^{18}\text{O}_{\text{sw}}$  value of the LIG (averaged over the period 129-118 ka).

## **2.2 Establishment of the interhemispheric time frame**

The construction of a consistent interhemispheric time frame is critical to compare the LIG records of both hemispheres. Direct correlation of the plateau of benthic  $\delta^{18}\text{O}$  minimum values (hereafter called benthic O-plateau) is commonly applied. However, the benthic  $\delta^{18}\text{O}$  does not only reflect global ice volume variations. It can be affected by deep-water temperature changes (Skinner and Shackleton, 2005), presence of  $^{18}\text{O}$ -depleted deep waters formed by brines in the Nordic Seas and overflowing into the deep North Atlantic (Labeyrie et al., 2005; Waelbroeck et al., 2006), and/or injection of  $^{18}\text{O}$ -depleted meltwater (Ganopolski and Roche, 2009). Hence, the comparison of North Atlantic records with Southern Ocean records requires a chronology independent from benthic isotope stratigraphy.

### **2.2.1 Age model of the North Atlantic and Southern Ocean cores**

We use the most recent (EDC3) chronology available over the LIG for Antarctic EPICA Dome C (EDC) and Dronning Maud Land (EDML) ice cores (Parrenin et al., 2007). This chronology is extended to North Greenland Ice Core Project (NGRIP) during the LIG, using global atmospheric markers (Capron et al., 2010). To transfer marine records on this single timescale, we assume that surface-water temperature changes in the subantarctic zone of the Southern Ocean (respectively in the North Atlantic) occurred simultaneously with air temperature variations over inland Antarctica (respectively Greenland), as it has been observed during the last glacial period and Termination I (Bond et al., 1993; Calvo et al., 2007).

**Southern Ocean core** The SST record from the Southern Ocean core MD02-2488 is thus tied to the deuterium record from EPICA Dome C ice core. Given the increased SST resolution, the age model defined by Govin et al. (2009) has been adjusted during the LIG. The new age model is presented in Fig. 2. Defined tie-points and associated age uncertainties are given in Table 2. Tie-points are defined as follows. The accelerated temperature increases observed between small “temperature plateaux” in Dome C deuterium record during Termination II are tied to similar events recorded in core MD02-2488 (Fig. 2). The beginning of the LIG is defined in core MD02-2488 by synchronizing the beginning of temperature maxima from both sites (Fig. 2). The end of the LIG is defined in the Southern Ocean core by synchronizing the first main temperature decrease of the glacial inception to the first more pronounced cooling recorded in the Antarctic temperature record. Although this cooling is well marked in the temperature record from EPICA Dronning Maud Land ice core (EPICA Community members, 2006), the age uncertainty of this tie-point is higher (Table 2).

Finally, a small temperature plateau and temperature minima around 112 ka are used to derive the age model of the core at the demise of the LIG.

**North Atlantic cores** The surface-water (SST or planktic  $\delta^{18}\text{O}$ ) records from the North Atlantic cores are tied to the ice  $\delta^{18}\text{O}$  record from NGRIP Greenland ice core (Fig. 3). However, the Greenland ice core does not cover the early LIG (North Greenland Ice Core Project members, 2004). We assume that, like Termination I (Severinghaus et al., 1998), the abrupt warming of the air above Greenland during Termination II was synchronous with the global abrupt increase in methane recorded in the Antarctic ice core (Loulergue et al., 2008).

More specifically, the SST record from core ODP 980 is synchronized to NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  ice record during the last glacial inception, and to Dome C methane record during Termination II (Fig. 3, left panel; Table 2). For core MD95-2042, its planktic  $\delta^{18}\text{O}$  record is tied to NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  and Dome C methane records (Fig. 3, mid panel; Table 2), as suggested by Shackleton et al. (2000).

Because SST variations are difficult to synchronize in core CH69-K09 (Fig. 3, right panel), the final increase in the percentage of *N. pachyderma* sinistral during Termination II is synchronized to the abrupt increase in methane from Dome C (Fig. 3a-b). This is supported by a synchronous decrease in planktic  $\delta^{18}\text{O}$  recorded by both cores CH69-K09 and MD95-2042 (Fig. 3b'). At the end of the LIG (and beginning of Termination II), the planktic  $\delta^{18}\text{O}$  record from core CH69-K09 is thus tied to that of core MD95-2042 (Fig. 3b'). This is supported by consistent benthic  $\delta^{18}\text{O}$  variations between both sediment cores (Fig. 3b').

Details on the relative age uncertainties on EDC3 time scale are given in Table 2. The maximum age uncertainty between the Southern Ocean and North Atlantic cores is estimated to be  $\pm 2.8$  ky ( $1\sigma$ ) over the 123-115 ka period, and  $\pm 1.7$  ky ( $1\sigma$ ) over the 130-123 ka period.

The benthic O-plateau, which marks the Interglacial in marine cores (Shackleton, 1969), starts around 128.9 ka ( $\pm 0.5$  ky) in the North Atlantic, i.e.  $2.8 \pm 1.7$  ky earlier than in the Southern Ocean (Fig. 6a). This is consistent with time-lags observed within the deep ocean during deglaciations (Bard et al., 1991; Ganopolski and Roche, 2009; Skinner and Shackleton, 2005).

### 2.2.2 Age model of the Norwegian Sea and Labrador Sea cores

Defining a consistent time scale in the Nordic Seas is complicated by two facts. (1) The timing and range of the temperature increase during Termination II are not well defined, because SST variations below  $6^\circ\text{C}$  are not recorded by changes in the percentage of *N. pachyderma* sinistral (Fig. 1). (2) The beginning of the LIG benthic O-plateau is not clearly defined in the Nordic Seas, because planktic and benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records are strongly affected by O-depleted waters during Termination II (Bauch and Erlenkeuser, 2008; Risebrobakken et al., 2006).

**Labrador Sea core** The age model of core EW9302-JPC2 from the Labrador Sea is defined following the approach of Rasmussen et al. (2003a) (Fig. 4, left panel; Table

2). It is based on the observation that low detrital carbonate inputs and a clear diatom mat marked the onset of the LIG (grey-shaded area in Fig. 4), like the beginning of the Holocene (Rasmussen et al., 2003a). By doing so, deglacial meltwater inputs, which clearly induced low planktic  $\delta^{18}\text{O}$  values during Termination II (Fig. 4.c), end, within age uncertainties, with the beginning of the North Atlantic planktic and benthic O-plateau (Fig. 4.c). At the end of the LIG, the middle of the cooling signal (indicated by increasing percentages of *N. pachyderma* sinistral) is tied the enhanced cooling recorded in NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  record (Fig. 4a-b). This approach is supported by consistent planktic  $\delta^{18}\text{O}$  variations in the Labrador Sea and North Atlantic, within age uncertainties (Fig. 4c). The maximum age uncertainty on records from the Labrador Sea is also estimated to be  $\pm 2.1$  ky ( $1\sigma$ ) over the period 130-115 ka (Table 2).

**Norwegian Sea core** The beginning of the LIG is defined in the Norwegian Sea core MD95-2010, by assuming that the strong deglacial melting signal occurring during Termination II (indicated by low benthic  $\delta^{18}\text{O}$  values) (Bauch and Erlenkeuser, 2008; Risebrobakken et al., 2006) ended contemporaneously with the beginning of the North Atlantic benthic O-plateau (Fig. 4c, right panel).  $\delta^{18}\text{O}$  values of the LIG benthic plateau are about 1 ‰ higher in the Norwegian Sea than in the North Atlantic, which is consistent with Norwegian Sea deep waters colder by 3 to 4°C than North Atlantic deep waters during interglacials (Labeyrie et al., 1987). At the end of the LIG, the middle of the cooling signal (indicated by increasing percentages of *N. pachyderma* sinistral) is also tied the enhanced cooling recorded in NGRIP  $\delta^{18}\text{O}$  record (Fig. 4a-b). This is supported by a simultaneous increase (within age uncertainties) in benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records from the Norwegian Sea and the North Atlantic (Fig. 4c). The maximum age uncertainty on records from the Norwegian Sea is the highest, estimated to be  $\pm 2.8$  ky ( $1\sigma$ ) over the entire period 130-115 ka (Table 2).

## 3 Results and discussion

### 3.1 Evidence for delayed peak interglacial conditions at high northern latitudes

The evolution of surface-water conditions is reported in Fig. 5. Peak interglacial SSTs at high southern latitudes were reached around 130 ka (Fig. 5b), i.e immediately at the end of the surface-water warming recorded in the Southern Ocean during Termination II. By contrast, peak interglacial SSTs were reached around 124 ka (Fig. 5d) in the Labrador Sea and 123 ka in the Norwegian Sea (Fig. 5d). In the North Atlantic at 55°N, the main surface-water warming recorded during Termination II ended around 128 ka. It was followed by relatively stable SSTs during 3 ky and a warming of 2°C around 125 ka (Fig. 5b). Peak interglacial SSTs at high northern latitudes were hence reached around 124 ka, i.e. 6 ky after the beginning of peak interglacial SSTs in the Southern Ocean. At 42°N in the North Atlantic, the main signal is the increasing temperature trend (Fig. 5b) previously observed during the LIG (Cortijo et al., 1999). Hence, we identify at the beginning of the LIG benthic O-plateau, an interval lasting

three to four thousands years (period 128.5-125 ka, hereafter called “early LIG”) characterized by: (1) peak interglacial conditions in the southern hemisphere, and (2) surface waters at high northern latitudes colder than in the later part of the benthic O-plateau (period 124-119 ka, hereafter called “late LIG”). The late establishment of peak interglacial temperatures in the northern hemisphere is supported by faunal data from the North Atlantic (Kandiano et al., 2004; Oppo et al., 2001; Rasmussen et al., 2003b) and the Nordic Seas (Bauch and Erlenkeuser, 2008; Van Nieuwenhove et al., 2008).

Reconstructions of seawater  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. 5c) show that peak surface-water  $\delta^{18}\text{O}$  values were reached around 122 ka at 42°N in the North Atlantic. At 55°N, high surface-water  $\delta^{18}\text{O}$  values were reached at the beginning of the LIG around 128 ka (Fig. 5c). However, the increase in seawater  $\delta^{18}\text{O}$  of 0.4 ‰ recorded around 125 ka at 55°N led to the establishment of peak surface-water  $\delta^{18}\text{O}$  values around 124 ka only (Fig. 5c). North Atlantic surface waters were thus relatively fresher during the early LIG than the late LIG (Fig. 5c).

Besides, IRD data indicate the persistence of iceberg melting until around 126 ka in the North Atlantic and 123 ka in the Nordic Seas (Fig. 5e). The disappearance of icebergs in the North Atlantic thus occurred within the LIG benthic O-plateau of the North Atlantic and the Southern Ocean (Fig. 5a). Although icebergs were released by the remnants of the melting Northern ice sheets (NIS), available data do not allow us to specify the geographical origin of the icebergs. The end of NIS melting also coincides, within age uncertainties, with the LIG sea level highstand registered by corals (Waelbroeck et al., 2008), and with the beginning of the first LIG sea level step documented by Blanchon et al. (2009). The benthic O-plateau did not register this late sea level rise because of its magnitude of a few meters only (Blanchon et al., 2009). The colder and fresher surface conditions at high northern latitudes during the early LIG have their counterpart at depth (Fig. 6). Benthic  $\delta^{13}\text{C}$  data indicate major changes in the deep-water ventilation pattern between the early and late LIG (Fig. 6b). In the Southern Ocean, the increase in benthic  $\delta^{13}\text{C}$  values by 0.8 ‰ during Termination II leads to benthic  $\delta^{13}\text{C}$  values around -0.1 ‰ at the beginning of the LIG at 130 ka (Fig. 6b). Although these values are slightly lower than the one recorded at the Southern Ocean site during the early Holocene (+ 0.2 ‰), they indicate the presence of already well-ventilated bottom waters in the deep Southern Ocean during the early LIG compared to the penultimate glacial period. In the North Atlantic, only the shallowest core (ODP 980, 2168 m water-depth) records well-ventilated waters near the sediment interface at the beginning of the LIG. It exhibits higher  $\delta^{13}\text{C}$  values than the deeper sites during the interval 128.5-125 ka (Fig. 6b). Such a strong  $\delta^{13}\text{C}$  gradient between North Atlantic intermediate and deep waters during the early LIG is supported by further data from the North Atlantic (Hodell et al., 2009; Keigwin et al., 1994; Oppo et al., 1997). This gradient reflects the strong influence of bottom waters of southern origin in the deep North Atlantic during the early LIG, and the formation of a well-ventilated NADW less dense than during the late LIG.



It is only during the late LIG, when the delivery of icebergs had ended and when northern surface waters were warm and saline (Fig. 5), that the deep ocean circulation became similar to the modern one. During that period, all North Atlantic cores between 2200 and 4100 m water depth exhibit high  $\delta^{13}\text{C}$  values around 0.8 ‰ (Fig. 6b), which suggest that they are bathed by the same water-mass, similar to the present-day high-ventilated NADW.

In summary, our data show evidence of a persistent iceberg delivery at high northern latitudes during the early LIG. It induced low salinity-low temperature North Atlantic surface waters, and weak ventilation of North Atlantic deep waters, by contrast with high southern latitudes where ventilated bottom waters already formed. Peak interglacial surface-water conditions in the North Atlantic and thermohaline circulation were established only around 124 ka, with a lag of  $\sim 6$  ky with respect to the Southern Hemisphere.

### ***3.2 Persistent melting of northern ice sheets during the early LIG supported by high boreal summer insolation***

For the first time our data document the existence at the beginning of the LIG of a delayed establishment of peak interglacial conditions at high northern latitudes compared to the southern hemisphere. A similar sequence observed at the beginning of the Holocene has been explained by the mechanisms of the “bipolar seesaw” during Termination I (Masson et al., 2000). The absence of a clear northern temperature reversal during Termination II however suppresses the imprint of “bipolar seesaw” signals in climate records during the penultimate deglaciation (Carlson, 2008). This characteristic of Termination II is attributed to fast northern ice sheet melting under the particularly high boreal summer insolation forcing (Ruddiman et al., 1980).

Although we cannot rule out “bipolar seesaw” mechanisms to explain the LIG delayed warming of high northern latitudes compared to the southern hemisphere, we hypothesize here that the high boreal summer insolation forcing at the beginning of the LIG (Fig. 6c) supported fast melting of NIS and iceberg calving during the early LIG, and that the persistent freshwater supply during that interval dampened the North Atlantic warming and weakened the North Atlantic deep ocean circulation. To gain insights on the mechanisms of the early LIG scenario, the impact of NIS melting on North Atlantic climate is studied using the coupled ocean-atmosphere General Circulation Model (GCM) IPSL-CM4, presented in details in Marti et al. (2010). Although the magnitude of the AMOC is known to be too low in the model under preindustrial conditions compared to observations-based estimates, the sensitivity of the AMOC to standard freshwater inputs is within the sensitivity of most of the coupled GCMs used for IPCC AR4 (Swingedouw et al., 2009).

The climate model was forced with insolation values from Berger (1978) and modern ice sheet configuration (Greenland ice sheet (GIS) is the only northern ice sheet



represented in the model), for two time periods: the early LIG at 126 ka (250 year-long simulation) and the late LIG at 122 ka (800 year-long simulation).

Two scenarios were tested for the early LIG. The first scenario (126 ka “No GIS melting”) only takes into account the direct climatic response to insolation forcing at 126 ka compared to pre-industrial values (Braconnot et al., 2008). The second scenario (126 ka “GIS melting”) adds the response of ice caps (i.e. melting of GIS) by using the simple parameterization developed for future climate (Swingedouw et al., 2007; Swingedouw et al., 2009). The novelty here, when compared to classical freshwater experiments, is that the meltwater flux is consistent and interactive with climate. In response to the high boreal summer insolation at 126 ka, about 0.17 Sv freshwater flux is redistributed in the North Atlantic and Nordic Seas north of 40°N. A single simulation was run for the late LIG (122 ka) (Braconnot et al., 2008). In this simulation, the interactive meltwater flux from GIS is smaller than 0.03 Sv due to lower boreal summer insolation, and has little impact on deep water formation.

When no meltwater flux is applied in the North Atlantic at 126 ka (Fig. 7, left panel), North Atlantic surface waters are warmer during the early LIG (126 ka) than during the late LIG (122 ka) (Fig. 7a). Such a climate response is a direct response to the higher boreal summer insolation at 126 ka compared to 122 ka (Fig. 6c). Higher North Atlantic SST at 126 ka than at 122 ka should stratify the upper water, thereby limiting the deep convection that feeds the AMOC, as simulated in response to increasing atmospheric carbon dioxide concentrations (Gregory et al., 2005).

Nevertheless, the Atlantic Meridional Overturning is stronger in the early LIG (126 ka, “No GIS melting”) than in the late LIG (122 ka) (Fig. 7b), due to the sinking of denser NADW (Fig. 7b). The reasons for a stronger AMOC at 126 ka than at 122 ka are twofold. (1) SST in late winter, when convection mostly occurs in the North Atlantic, is not different between the two periods, limiting the upper layer stabilizing effect. (2) A mechanism, similar to the one proposed for future (Hu et al., 2004; Swingedouw et al., 2007) and last glacial inception (Born et al., 2009) simulations, involves the export of Arctic sea ice towards the Nordic Seas where sea ice melts. In the warmer climate at 126 ka, the production of sea ice in the Arctic is reduced, so that the export of sea ice through Fram Strait is reduced by 0.04 Sv at 126 ka compared to 122 ka. This reduced export of sea ice from the Arctic to the Atlantic Ocean tends to increase the sea surface salinity (SSS) in the Nordic Seas and decrease it in the Arctic at 126 ka compared to 122 ka. The compensating effect identified by Saenko et al. (2003) (i.e. the fact that decreased SSS in the Arctic would increase the export of liquid freshwater from the Arctic to the Atlantic and counteract the SSS increase in the North Atlantic) is not at play in this model. In response to decreased southward velocity through Fram Strait, the liquid freshwater transport from the Arctic to the Atlantic Ocean does not increase in the first 100 m of the water column at 126 ka compared to 122 ka: it even decreases by 0.01 Sv. Therefore less sea ice melts in the Nordic Seas, which increases sea surface salinity, convection and the AMOC at 126 ka compared to 122 ka.

Warmer North Atlantic and more intense AMOC simulated at 126 ka compared to 122 ka are however in contradiction with isotope and foraminiferal data, which

indicate colder surface waters at high northern latitudes and shallower NADW cell during the early LIG than during the late LIG. The data constraints are met when GIS melts interactively with climate at 126 ka (Fig. 7, right panel). In this case, North Atlantic surface waters (south of 60°N) are colder by up to 2°C (Fig. 7c). This cooling exceeds the SST decadal variability in the North Atlantic that ranges from 0.2 to 0.4°C. It is associated to less saline waters (not shown) during the early LIG than during the late LIG, consistent with North Atlantic SST and surface-water  $\delta^{18}\text{O}$  variations recorded throughout the LIG. Surface-water temperature and salinity lower at 126 ka than at 122 ka in the model simulations are directly linked to the North Atlantic freshwater input computed at 126 ka. The freshwater supply also stratifies the upper ocean and lowers the density of NADW at 126 ka compared to 122 ka (Fig. 7d). It results in a weakening of the computed AMOC by about 4 Sv (around 33% of the control simulation, exceeding the decadal AMOC variability) during the early LIG compared to the late LIG (Fig. 7d). This result is consistent with a shallow NADW cell indicated by data from the early LIG. Nevertheless, it has to be kept in mind that the computed freshwater input leading to such AMOC weakening is rather large in the model. Such a melting could only occur on a very limited time scale in order to prevent the total disappearance of the Greenland ice sheet during the LIG. In that sense, the simulations have to be taken with care in the interpretation of our paleoclimate data, and considered as a baseline for qualitative data-model comparisons. These simulations however allow testing the sensitivity of the AMOC during the LIG to insolation changes and freshwater inputs, showing that the mean ocean state and the sensitivity of the AMOC to freshwater input were different during the LIG compared to glacial or present-day conditions (e.g. Swingedouw et al. (2009)). The next step would be to include an ice sheet model in the earth system model in order to improve the computation of the freshwater fluxes.

## 4 Conclusions

Our records of high-latitude climate and thermohaline circulation are consistent with a persistent melting of northern ice sheets during the early LIG. The persistent freshwater supply at the beginning of the LIG delayed the establishment of peak interglacial conditions at high northern latitudes compared to high southern latitudes, and weakened the deep North Atlantic circulation. The comparison with model results indicates that the direct insolation forcing is not sufficient to stratify the surface ocean through surface warming, because the associated reduced sea-ice cover introduces a salinity feedback that is large enough to cancel the temperature effect on surface ocean buoyancy. The melting of NIS thus needs to be accounted for to match the data constraints. These results show evidence that NIS melting had a clear impact on the North Atlantic thermohaline circulation during a period when the induced freshwater flux was moderate (around 230 to 350 km<sup>3</sup> per year assuming that the NIS contribution to the LIG sea level rise (Otto-Bliesner et al., 2006) occurred during the first 3500 years

417 of the LIG) and equivalent to latest estimates of the 1958-2007 averaged Greenland  
418 freshwater flux (Ettema et al., 2009). Our results thus stress the critical need of  
419 developing ice-climate coupled models to reliably simulate the evolution of future  
420 climate and the unique contribution of paleoclimate data of past interglacials as  
421 regards their validation.  
422

### **Acknowledgements**

Part of this study has been performed within the framework of the French National Research Agency ANR PICC project. We would like to thank Gulay Isguder (LSCE) and Fabien Dewilde (LSCE) for increasing the resolution of respectively the SST and benthic isotopic records from core MD02-2488. Discussions with Dominique Raynaud and Didier Paillard helped to improve the manuscript. We also would like to thank the crew of the research vessel Marion-Dufresne and the French Paul Emile Victor Institute (IPEV) (especially Yvon Balut) for collecting most of the cores studied here. Funding of the cruises has been facilitated by IMAGES scientific collaborations.

## References

- Adkins, J.F., Boyle, E.A., Keigwin, L.D. and Cortijo, E., 1997. Variability of the North Atlantic thermohaline circulation during the last interglacial period. *Nature*, 390: 154-156.
- Bard, E., Arnold, M. and Duplessy, J.C., 1991. Reconciling the sea level record of the last deglaciation with the  $\delta^{18}\text{O}$  spectra from deep sea cores. In: J.J. Lowe (Editor), *Radiocarbon dating: recent applications and future potential*. Quaternary Proceedings, Quaternary Research Association, Cambridge, pp. 67-73.
- Bauch, H.A. and Erlenkeuser, H., 2008. A "critical" climatic evaluation of last interglacial (MIS 5e) records from the Norwegian Sea. *Polar Research*, 27: 135-151.
- Bauch, H.A. and Kandiano, E.S., 2007. Evidence for early warming and cooling in North Atlantic surface waters during the last interglacial. *Paleoceanography*, 22.
- Berger, A.L., 1978. Long-Term Variations of Daily Insolation and Quaternary Climatic Changes. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 35(12): 2362-2367.
- Bianchi, C. and Gersonde, R., 2004. Climate evolution at the last deglaciation: the role of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 228(3-4): 407-424.
- Blanchon, P., Eisenhauer, A., Fietzke, J. and Liebetrau, V., 2009. Rapid sea-level rise and reef back-stepping at the close of the last interglacial highstand. *Nature*, 458(7240): 881-884.
- Bond, G.C. et al., 1993. Correlations between climate records from the North Atlantic sediments and Greenland Ice. *Nature*, 365: 143-147.
- Born, A., Nisancioglu, K. and Braconnot, P., 2009. Sea ice induced changes in ocean circulation during the Eemian. *Climate Dynamics*.
- Braconnot, P., Marzin, C., Grégoire, L., Mosquet, E. and Marti, O., 2008. Monsoon response to changes in Earth's orbital parameters: comparisons between simulations of the Eemian and of the Holocene. *Clim. Past*, 4: 281-294.
- Broecker, W.S., 1998. Paleoocean Circulation during the Last Deglaciation: A Bipolar Seesaw? *Paleoceanography*, 13(2): 119-121.
- Calvo, E., Pelejero, C., de Deckker, P. and Logan, G.A., 2007. Antarctic deglacial pattern in a 30 kyr record of sea surface temperature offshore South Australia. *Geophys. Res. Lett.*, 34.
- Capron, E. et al., 2010. Synchronising EDML and NorthGRIP ice cores using  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) and  $\text{CH}_4$  measurements over MIS5 (80-123 kyr). *Quaternary Science Reviews*, 29(1-2): 222-234.
- Carlson, A.E., 2008. Why there was not a Younger Dryas-like event during the Penultimate Deglaciation. *Quaternary Science Reviews*, 27(9-10): 882-887.
- Chapman, M.R. and Shackleton, N.J., 1998. Millennial-scale fluctuations in North Atlantic heat flux during the last 150,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*, 159(1-2): 57-70.

477 Cortijo, E. et al., 1994. Eemian cooling in the Norwegian Sea and North Atlantic  
 478 ocean preceding continental ice-sheet growth. *Nature*, 372: 446-449.  
 479 Cortijo, E. et al., 1999. Changes in meridional temperature and salinity gradients in  
 480 the North Atlantic Ocean (30-72°N) during the last interglacial period.  
 481 *Paleoceanography*, 14(1): 23-33.  
 482 Denton, G.H. et al., 2010. The Last Glacial Termination. *Science*, 328(5986): 1652-  
 483 1656.  
 484 Desprat, S. et al., 2007. Climate variability of the last five isotopic interglacials: direct  
 485 land-sea-ice correlation from the multiproxy analysis of North-Western  
 486 Iberian margin deep-sea cores. In: F. Sirocko, M. Claussen, M.F. Sanchez  
 487 Goni and T. Litt (Editors), *The Climate of Past Interglacials. Developments in*  
 488 *Quaternary Science*, Vol. 7. Elsevier, Amsterdam,, pp. 375-386.  
 489 Divine, D.V. et al., 2010. Holocene Antarctic climate variability from ice and marine  
 490 sediment cores: Insights on ocean-atmosphere interaction. *Quaternary Science*  
 491 *Reviews*, 29(1-2): 303-312.  
 492 Duplessy, J.C. et al., 1991. Surface salinity reconstruction of the North Atlantic Ocean  
 493 during the last glacial maximum. *Oceanologica Acta*, 14(4): 311-324.  
 494 EPICA Community members, 2004. Eight glacial cycles from an Antarctic ice core.  
 495 *Nature*, 429: 623-628.  
 496 EPICA Community members, 2006. One-to-one coupling of glacial climate  
 497 variability in Greenland and Antarctica. *Nature*, 444: 195-198.  
 498 Ettema, J. et al., 2009. Higher surface mass balance of the Greenland ice sheet  
 499 revealed by high-resolution climate modeling. *Geophys. Res. Lett.*, 36.  
 500 Fleming, K. et al., 1998. Refining the eustatic sea-level curve since the Last Glacial  
 501 Maximum using far- and intermediate-field sites. *Earth and Planetary Science*  
 502 *Letters*, 163(1-4): 327-342.  
 503 Fronval, T., Jansen, E., Hafliðason, H. and Sejrup, H.P., 1998. Variability in surface  
 504 and deep water conditions in the Nordic Seas during the last interglacial  
 505 period. *Quaternary Science Reviews*, 17: 963-985.  
 506 Ganopolski, A. and Roche, D.M., 2009. On the nature of lead-lag relationships during  
 507 glacial-interglacial climate transitions. *Quaternary Science Reviews*, 28(27-  
 508 28): 3361-3378.  
 509 Gherardi, J. et al., 2009. Glacial-interglacial circulation changes inferred from  
 510 231Pa/230Th sedimentary record in the North Atlantic region.  
 511 *Paleoceanography*, 24(2): PA2204.  
 512 Govin, A. et al., 2009. Evidence for northward expansion of Antarctic Bottom Water  
 513 mass in the Southern Ocean during the last glacial inception.  
 514 *Paleoceanography*, 24.  
 515 Gregory, J.M. et al., 2005. A model intercomparison of changes in the Atlantic  
 516 thermohaline circulation in response to increasing atmospheric CO<sub>2</sub>  
 517 concentration. *Geophysical Research Letters*, 32: L12703-L12703.  
 518 Hodell, D.A. et al., 2009. Surface and deep-water hydrography on Gardar Drift  
 519 (Iceland Basin) during the last interglacial period. *Earth and Planetary Science*  
 520 *Letters*, 288(1-2): 10-19.



521 Hu, A., Meehl, G., Washington, W. and Dai, A., 2004. Response of the Atlantic  
 522 thermohaline circulation to increased atmospheric CO<sub>2</sub> in a coupled model.  
 523 *Journal of Climate*, 17: 4267-4279.  
 524 Kandiano, E.S., Bauch, H.A. and Müller, A., 2004. Sea Surface temperature  
 525 variability in the North Atlantic during the last two glacial-interglacial cycles:  
 526 comparison of faunal, oxygen isotopic, and Mg/Ca-derived records.  
 527 *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204: 145-164.  
 528 Keigwin, L.D., Curry, W.B., Lehman, S.J. and Johnsen, S., 1994. The role of the deep  
 529 ocean in North Atlantic climate change between 70 and 130 kyr ago. *Nature*,  
 530 371(6495): 323-326.  
 531 Kelly, M.J. et al., 2006. High resolution characterization of the Asian Monsoon  
 532 between 146,000 and 99,000 years B.P. from Dongge Cave, China and global  
 533 correlation of events surrounding Termination II. *Palaeogeography,*  
 534 *Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 236(1-2): 20-38.  
 535 Kucera, M. et al., 2005. Reconstruction of sea-surface temperatures from assemblages  
 536 of planktonic foraminifera: multi-technique approach based on geographically  
 537 constrained calibration data sets and its application to glacial Atlantic and  
 538 Pacific Oceans. *Quaternary Science Reviews*, 24(7-9): 951-998.  
 539 Labeyrie, L., Duplessy, J.C. and Blanc, P.L., 1987. Variations in mode of formation  
 540 and temperature of oceanic deep waters over the past 125,000 years. *Nature*,  
 541 327(6122): 477-482.  
 542 Labeyrie, L., Waelbroeck, C., Cortijo, E., Michel, E. and Duplessy, J.C., 2005.  
 543 Changes in deep water hydrology during the last deglaciation. *C. R.*  
 544 *Geoscience*, 337: 919-927.  
 545 Louergue, L. et al., 2008. Orbital and millennial-scale features of atmospheric CH<sub>4</sub>  
 546 over the past 800,000 years. *Nature*, 453(7193): 383-386.  
 547 Marti, O. et al., 2010. Key features of the IPSL ocean atmosphere model and its  
 548 sensitivity to atmospheric resolution. *Climate Dynamics*, 34(1): 1-26.  
 549 Masson, V. et al., 2000. Holocene Climate Variability in Antarctica Based on 11 Ice-  
 550 Core Isotopic Records. *Quaternary Research*, 54(3): 348-358.  
 551 McManus, J.F., Francois, R., Gherardi, J.M., Keigwin, L.D. and Brown-Leger, S.,  
 552 2004. Collapse and rapid resumption of Atlantic meridional circulation linked  
 553 to deglacial climate changes. *Nature*, 428(6985): 834-837.  
 554 North Greenland Ice Core Project members, 2004. High-resolution climate record of  
 555 Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period.  
 556 *Nature*, 431: 147-151.  
 557 Oppo, D.W., Horowitz, M. and Lehman, S.J., 1997. Marine core evidence for reduced  
 558 deep water production during Termination II followed by a relatively stable  
 559 substage 5e (Eemian). *Paleoceanography*, 12(1): 51-63.  
 560 Oppo, D.W., Keigwin, L.D., McManus, J.F. and Cullen, J.L., 2001. Persistent  
 561 suborbital climate variability in marine isotope stage 5 and Termination II.  
 562 *Paleoceanography*, 16(3): 280-292.

563 Oppo, D.W., McManus, J.F. and Cullen, J., 2006. Evolution and demise of the last  
 564 interglacial warmth in the subpolar North Atlantic. *Quaternary Science*  
 565 *Reviews*, 25: 3268-3277.  
 566 Otto-Bliesner, B.L. et al., 2006. Simulating arctic climate warmth and icefield retreat  
 567 in the Last Interglacial. *Science*, 311: 1751-1753.  
 568 Paillard, D., Labeyrie, L. and Yiou, P., 1996. Macintosh program performs time-series  
 569 analyses. *Eos Trans. AGU*, 77(379).  
 570 Parrenin, F. et al., 2007. The EDC3 chronology for the EPICA Dome C ice core.  
 571 *Clim. Past*, 3(3): 485-497.  
 572 Rasmussen, T.L., Oppo, D.W., Thomsen, E. and Lehman, S.J., 2003a. Deep sea  
 573 records from the southeast Labrador Sea: ocean circulation changes and ice-  
 574 rafting events during the last 160,000 years. *Paleoceanography*, 18(1).  
 575 Rasmussen, T.L., Thomsen, E., Kuijpers, A. and Wastegård, S., 2003b. Late warming  
 576 and early cooling of the sea surface in the Nordic seas during MIS 5e (Eemian  
 577 Interglacial). *Quaternary Science Reviews*, 22: 809-821.  
 578 Risebrobakken, B. et al., 2006. The penultimate deglaciation: high-resolution  
 579 paleoceanographic evidence from a north-south transect along the eastern  
 580 Nordic Seas. *Earth and Planetary Science Letters*, 241: 505-516.  
 581 Risebrobakken, B., Dokken, T. and Jansen, E., 2005. Extent and variability of the  
 582 Meridional Atlantic Circulation in the Eastern Nordic Seas during Marine  
 583 Isotope Stage 5 and its influence on the inception of the last Glacial. In: H.  
 584 Drange, Dokken, T., Furevik, T., Gerdes, R., Berger, W.H. (Editor), *The*  
 585 *Nordic Seas: an integrated perspective*. AGU Geophysical Monograph, pp.  
 586 323-339.  
 587 Risebrobakken, B. et al., 2007. Inception of the Northern European ice sheet due to  
 588 contrasting ocean and insolation forcing. *Quaternary Research*, 67: 128-135.  
 589 Ruddiman, W.F., Molino, B., Esmay, A. and Pokras, E., 1980. Evidence bearing on  
 590 the mechanism of rapid deglaciation. *Climatic Change*, 3(1): 65-87.  
 591 Saenko, O.A., Wiebe, E.C. and Weaver, A.J., 2003. North Atlantic response to the  
 592 above-normal export of sea ice from the Arctic. *J. Geophys. Res.*, 108(C7):  
 593 3224.  
 594 Sarinthein, M. and Tiedemann, R., 1990. Younger Dryas□Style Cooling Events at  
 595 Glacial Terminations I□VI at ODP Site 658: Associated benthic  $\delta C$   
 596 anomalies constrain meltwater hypothesis. *Paleoceanography*, 5(6): 1041-  
 597 1055.  
 598 Severinghaus, J.P., Sowers, T., Brook, E.J., Alley, R.B. and Bender, M.L., 1998.  
 599 Timing of abrupt climate change at the end of the Younger Dryas interval  
 600 from thermally fractionated gases in polar ice. *Nature*, 391(6663): 141--146.  
 601 Shackleton, N.J., 1969. The last interglacial in the marine and terrestrial records. *Proc.*  
 602 *Roy. Soc. Lond. B.*, 174: 135-154.  
 603 Shackleton, N.J., 1974. Attainment of isotopic equilibrium between ocean water and  
 604 the benthonic foraminifera genus *Uvigerina*: isotopic changes in the ocean  
 605 during the last glacial. *Colloques internationaux du CNRS*, 219.

- Shackleton, N.J., Chapman, M.R., Sanchez-Goni, M.F., Pailler, D. and Lancelot, Y., 2002. The classic Marine Isotope Substage 5e. *Quaternary Research*, 58: 14-16.
- Shackleton, N.J. and Hall, M.A., 2000. Phase relationships between millennial-scale events 64,000-24,000 years ago. *Paleoceanography*, 15(6): 565-569.
- Skinner, L.C. and Shackleton, N.J., 2005. An Atlantic lead over Pacific deep-water change across Termination I: implications for the application of the marine isotope stage stratigraphy. *Quaternary Science Reviews*, 24(5-6): 571--580.
- Stenni, B. et al., 2001. An Oceanic Cold Reversal During the Last Deglaciation. *Science*, 293(5537): 2074-2077.
- Swingedouw, D., Braconnot, P., Delecluse, P., Guilyardi, E. and Marti, O., 2007. Quantifying the AMOC feedbacks during a  $2\times\text{CO}_2$  stabilization experiment with land-ice melting. *Climate Dynamics*, 29(5): 521-534.
- Swingedouw, D. et al., 2009. Impact of Freshwater Release in the North Atlantic under Different Climate Conditions in an OAGCM. *Journal of Climate*, 22(23): 6377-6403.
- Van Nieuwenhove, N., Bauch, H.A. and Matthiessen, J., 2008. Last interglacial surface water conditions in the eastern Nordic Seas inferred from dinocyst and foraminiferal assemblages. *Marine Micropaleontology*, 66(3-4): 247-263.
- Vinther, B.M. et al., 2006. A synchronized dating of three Greenland ice cores throughout the Holocene. *J. Geophys. Res.*, 111(D13): D13102.
- Waelbroeck, C. et al., 2001. The timing of the last deglaciation in North Atlantic climate records. *Nature*, 412: 724-727.
- Waelbroeck, C. et al., 2008. Transferring radiometric dating of the last interglacial sea level high stand to marine and ice core records. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2): 183--194.
- Waelbroeck, C. et al., 2002. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. *Quaternary Science Reviews*, 21: 295-305.
- Waelbroeck, C. et al., 2006. Distant origin of circulation changes in the Indian Ocean during the last deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 243: 244-251.
- Weldeab, S., Lea, D.W., Schneider, R.R. and Andersen, N., 2007. 155,000 Years of West African Monsoon and Ocean Thermal Evolution. *Science*, 316(5829): 1303-1307.

644

645 **Tables**

646 **Table 1: Coordinates of the cores considered in this study (the location of cores**  
 647 **from the North Atlantic and the Nordic Seas is shown on Fig. 7).**

Ocean	Core	Latitude	Longitude	Depth	Reference
Norwegian Sea	MD95-2010	66.68°N	4.57°E	1226 m	(Risebrobakken et al., 2006)
Labrador Sea	EW9302-JPC2	48.80°N	45.09°W	1251 m	(Rasmussen et al., 2003b)
North Atlantic	ODP 980	55.49°N	14.70°W	2168 m	(Oppo et al., 2006)
	CH69-K09	41.76°N	47.35°W	4100 m	(Cortijo et al., 1999)
	MD95-2042	37.80°N	10.17°W	3146 m	(Shackleton et al., 2002)
Southern Ocean	MD02-2488	46.47°S	88.02°E	3420 m	(Govin et al., 2009)

648 **Table 2: Tie-points and associated age uncertainties (1 $\sigma$ , in years) for each sediment core (see Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4). The total age**  
649 **uncertainty (in bold) is derived from the quadratic sum of individual uncertainties<sup>a</sup>.**

Core	Depth (cm)	EDC3 age (ka)	Rational	Resolution of correlated record (y)	Resolution of reference record (y)	Matching uncertainty (y)	Uncertainty on the transfer of NGRIP on EDC3 time scale <sup>b</sup> (y)	Uncertainty on the gas- ice age difference of Dome C <sup>c</sup> (y)	Total age uncertainty on EDC3 time scale (y)
<b>Southern Ocean</b>									
MD02-2488	2433.8	112.9	Temperature minima	260	70	600			<b>660</b>
	2468.1	114.5	Small temperature plateau	270	58	1200			<b>1300</b>
	2512.8	118.0	Main temperature decrease <sup>d</sup>	240	47	1200			<b>1300</b>
	2549.0	128.8	Beginning of temperature maxima	610	32	1000			<b>1200</b>
	2553.7	131.4	Enhanced rate of temperature change	460	43	1000			<b>1100</b>
	2571.6	132.4	Enhanced rate of temperature change	100	56	1000			<b>1100</b>
<b>North Atlantic</b>									
ODP 980	1436.9	112.4	Temperature increase of D/O 25	110	50	1000 <sup>e</sup>	1400 <sup>b</sup>		<b>1800</b>
	1504.1	116.1	Enhanced temperature decrease	220	80	1000 <sup>e</sup>	1400 <sup>b</sup>		<b>1800</b>
	1738.0	128.9	Final abrupt warming & CH <sub>4</sub> increase	700	170	400 <sup>f</sup>		400	<b>920</b>
	2438.9	112.4	Temperature increase of D/O 25	450	50	500 <sup>e</sup>	1400 <sup>b</sup>		<b>1600</b>
MD95-2042	2486.0	116.1	Enhanced temperature decrease	460	80	1000 <sup>e</sup>	1400 <sup>b</sup>		<b>1800</b>
	2570.0	128.8	Final abrupt warming & CH <sub>4</sub> increase	380	170	400 <sup>f</sup>		400	<b>700</b>
	2650.5	131.8	Beginning of warming & CH <sub>4</sub> increase	360	280	1500 <sup>f</sup>		400	<b>1700</b>
CH69-K09	1187.9	115.9	Planktic and benthic $\delta^{18}\text{O}$ increase	1080	400	1000	1800 <sup>g</sup>		<b>2400</b>
	1277.1	128.8	Decrease in the percentage of <i>N. pachyderma</i> sinistral & planktic $\delta^{18}\text{O}$ decrease	960	380	400 <sup>f</sup>		400	<b>1200</b>

		1293.6	132.5	Planktic and benthic $\delta^{18}\text{O}$ decrease	1020	340	1000	1700 <sup>g</sup>		2300
<b>Norwegian Sea</b>										
MD95-2010	1246.1	116.1		Temperature decrease & benthic consistency (see text)	450	1500	1200	1800 <sup>h</sup>		2700
	1265.0	129.2		Benthic consistency (see text)	2100	890	1200	920 <sup>h</sup>		2800
<b>Labrador Sea</b>										
EW9302-JPC2	782.8	116.1		Temperature decrease & planktic correlation (see text)	800	80	1200	1400 <sup>b</sup>		2100
	845.6	128.8		Diatom mat at the onset of LJG	1200 <sup>i</sup>	170	1200	400		1800

<sup>a</sup> The total age uncertainty combines: (1) the resolution of correlated record (for example, the SST record from core MD02-2488, or the planktic  $\delta^{18}\text{O}$  record from core MD95-2042); (2) the resolution of the reference record (e.g.  $\delta\text{D}$  or methane records from Dome C ice core, ice  $\delta^{18}\text{O}$  record from NGRIP ice core); (3) the uncertainty derived from the matching procedure (graphically estimated when defining the tie-points with the Analyseries software (Paillard et al., 1996)); and (4) for sediment cores from high northern latitudes only, the age uncertainty on the transfer of NGRIP record on EDC3 time scale (Capron et al., 2010) or the age uncertainty on the gas-ice age difference in Dome C ice core (Loulergue et al., 2008).

<sup>b</sup> Capron et al (2010)

<sup>c</sup> (Loulergue et al., 2008)

<sup>d</sup> The main temperature decrease of the glacial inception is well marked at 118 ka in EPICA Dronning Maud Land record (EPICA Community members, 2006).

<sup>e</sup> For these tie-points, the North Atlantic records have been correlated to the ice  $\delta^{18}\text{O}$  record from the Greenland ice core NGRIP.

<sup>f</sup> For these tie-points, the North Atlantic records have been correlated to the methane record from the Antarctic ice core Dome C.

<sup>g</sup> Because these tie-points have been defined by correlation to the planktic  $\delta^{18}\text{O}$  record from core MD95-2042, these age uncertainties are those of core MD95-2042 on EDC3 time scale over the corresponding intervals.

<sup>h</sup> Because these tie-points have been defined by correlation to the benthic  $\delta^{18}\text{O}$  record from core ODP980, these age uncertainties are those of core ODP980 on EDC3 time scale over the corresponding intervals.



666      <sup>i</sup> This uncertainty corresponds to the thickness of the diatom mat (Rasmussen et al., 2003a) at the onset of the LIG (see Fig. 4).  
667

## Figures legends

Fig. 1: Linear relationship defined between summer SST (SSST) and the percentage of the polar planktic species *Neogloboquadrina pachyderma* sinistral (NPS) in the North Atlantic (database from (Kucera et al., 2005)). The relationship (thick black line) is defined for % *N. pachyderma* sinistral between 10% and 94% and summer SST below 16°C (black squares). Grey circles represent data characterized by % *N. pachyderma* sinistral above 94% and below 10%, or by SST values above 16°C. The root mean square deviation of the relationship is  $\pm 1.8^{\circ}\text{C}$  (1  $\sigma$ ).

Fig. 2: Definition of the age model of core MD02-2488 from the Southern Ocean. (a) Sea Surface Temperature (3-point smoothing curve, black line) from core MD02-2488 (Govin et al., 2009). Diamonds and vertical dotted lines highlight the tie-points. (b) Antarctic EPICA Dome C  $\delta\text{D}$  record (EPICA Community members, 2004) (5-point smoothing curve, grey line). (c) Sedimentation rate variations in core MD02-2488. (d) Age uncertainty of the tie-points defined between core MD02-2488 and Dome C ice core (see text and Table 2 for details).

Fig. 3: Definition of the age model of the three sediment cores from the North Atlantic. (a) (*left panel*) Sea Surface Temperature (3-point smoothing curve, black line) from core ODP 980 (Oppo et al., 2006); (*mid panel*) planktic  $\delta^{18}\text{O}$  record (black line) from core MD95-2042 (Shackleton et al., 2002); Sea Surface Temperature (3-point smoothing curve, black dashed line) and percentage of the polar species *N. pachyderma* sinistral (% NPS) (plain black line) from core CH69-K09 (Cortijo et al., 1999). (b) (*all panels*) Greenland NGRIP ice  $\delta^{18}\text{O}$  record (North Greenland Ice Core Project members, 2004) (grey line) and Antarctic EPICA Dome C methane record (Loulergue et al., 2008) (grey dotted line). (b') (*right panel only*) Planktic and benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records from core CH69-K09 (black line) (Cortijo et al., 1999), in comparison to those of core MD95-2042 (grey line) (Shackleton et al., 2002). (c) (*all panels*) Sedimentation rate variations. (d) (*all panels*) Age uncertainty of the defined tie-points (see text and Table 2 for details). Tie-points are indicated by symbols (crosses for core ODP 980, *left panel*; squares for core MD95-2042, *mid panel*; circles for core CH69-K09, *right panel*) and highlighted by the vertical dotted lines.

Fig. 4: Definition of the age model of the two cores from the Nordic Seas: *left panel*, Labrador Sea; *right panel*, Norwegian Sea. (a) Percentage of the polar species *N. pachyderma* sinistral (% NPS) (black line) from (*left panel*) core EW9302-JPC2 from the Labrador Sea (Rasmussen et al., 2003a), and (*right panel*) core MD95-2010 from the Norwegian Sea (Risebrobakken et al., 2005). (b) (*all panels*) Greenland NGRIP ice  $\delta^{18}\text{O}$  record (North Greenland Ice Core Project members, 2004) (grey line) and Antarctic EPICA Dome C methane record (Loulergue et al., 2008) (grey dotted line). (c) (*left panel*) Planktic  $\delta^{18}\text{O}$  record from core EW9302-JPC2 (black line) (Rasmussen et al., 2003a), in comparison to that of core ODP 980 (grey dashed line) (Oppo et al., 2006); (*right panel*) Benthic  $\delta^{18}\text{O}$  record from core MD95-2010 (black line)

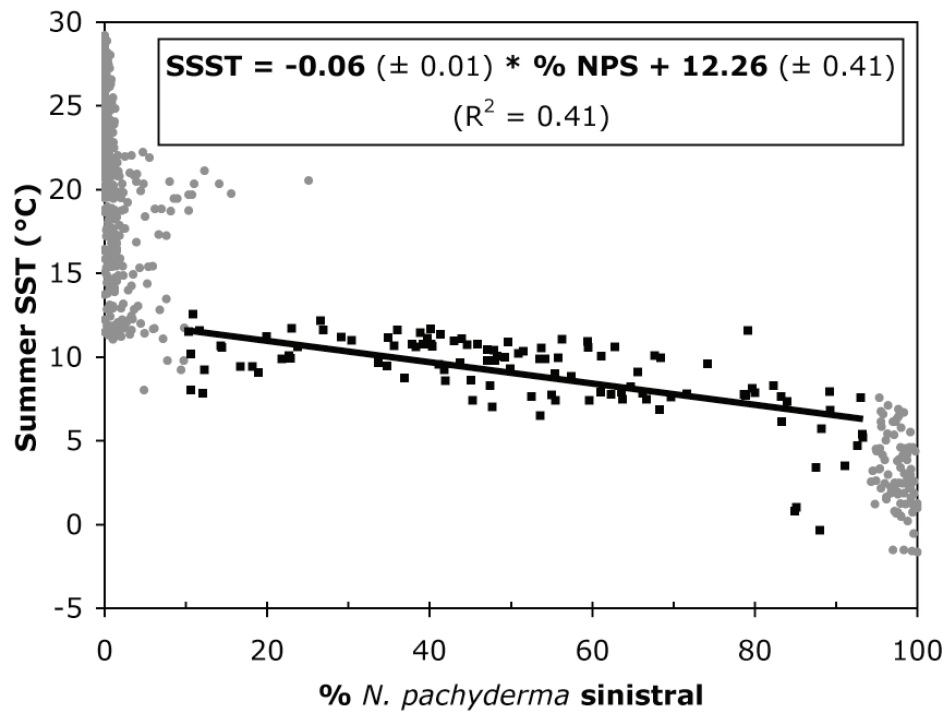
(Risebrobakken et al., 2005), in comparison to that of core ODP 980 (grey dashed line) (Oppo et al., 2006). (d) (*all panels*) Sedimentation rate variations. (e) (*all panels*) Age uncertainty of the defined tie-points (see text and Table 2 for details). Tie-points are indicated by triangles in (a), and highlighted by the vertical dotted lines. The grey shaded area in the left panel highlights the diatom mat at the onset of the LIG (Rasmussen et al., 2003a).

Fig. 5: Foraminiferal surface-water data over the period 131-115 ka. (a) Benthic  $\delta^{18}\text{O}$ , (b) summer SST, (c) seawater  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ ), (d) percentage of the polar species *N. pachyderma* sinistral and (e) IRD records from the North Atlantic cores ODP 980 (dashed pink line) (Oppo et al., 2006) and CH69-K09 (dashed brown line) (Cortijo et al., 1999), the Norwegian Sea core MD95-2010 (dotted grey line) (Risebrobakken et al., 2006), the Labrador Sea core EW9302-JPC2 (Rasmussen et al., 2003a) (blue line), and the Southern Ocean core MD02-2488 (black line) (Govin et al., 2009). North Atlantic SST, seawater  $\delta^{18}\text{O}$  records and Southern Ocean benthic records are 3-points smoothing curves. The red-shaded area highlights the 128.5-125 ka period of the early LIG (see text).

Fig. 6: Foraminiferal deep-water data over the period 134-115 ka. (a) Benthic  $\delta^{18}\text{O}$  and (b) (*Cibicides*)  $\delta^{13}\text{C}$  records from the North Atlantic cores ODP 980 (dashed pink line) (Oppo et al., 2006), MD95-2042 (green line) (Shackleton et al., 2002), CH69-K09 (dashed brown line) (Cortijo et al., 1999), and from the Southern Ocean core MD02-2488 (black line, 3-point smoothing curves) (Govin et al., 2009). (c) 65°N 21 June insolation (Berger, 1978). The star indicates the 11 ka insolation. The red-shaded area highlights the 128.5-125 ka period. The black lines (and grey-shaded areas) in (b) indicate the averaged North Atlantic  $\delta^{13}\text{C}$  value (and  $2\sigma$  standard deviation) during the early LIG (for the shallowest site in light grey and both deeper sites in dark grey) and the late LIG (averaged for all North Atlantic cores).

Fig. 7: Model simulations for the LIG. The difference between the 126 ka “No GIS melting” and 122 ka simulations (left panel) and between the 126 ka “GIS melting” and 122 ka simulations (right panel) is shown. (a) and (c) North Atlantic map representing the mean annual SST anomalies. Black circles indicate the location of the northern sediment cores considered here: (1) MD95-2010 (Risebrobakken et al., 2006), (2) ODP 980 (Oppo et al., 2006), (3) MD95-2042 (Shackleton et al., 2002), (4) CH69-K09 (Cortijo et al., 1999), and (5) EW9302-JPC2 (Rasmussen et al., 2003a). (b) and (d) Atlantic annual mean zonal density (colours) and overturning (contours) anomalies. Averaged outputs over the last 100 years of the simulations are presented here.

751



752

753

754

Fig. 1

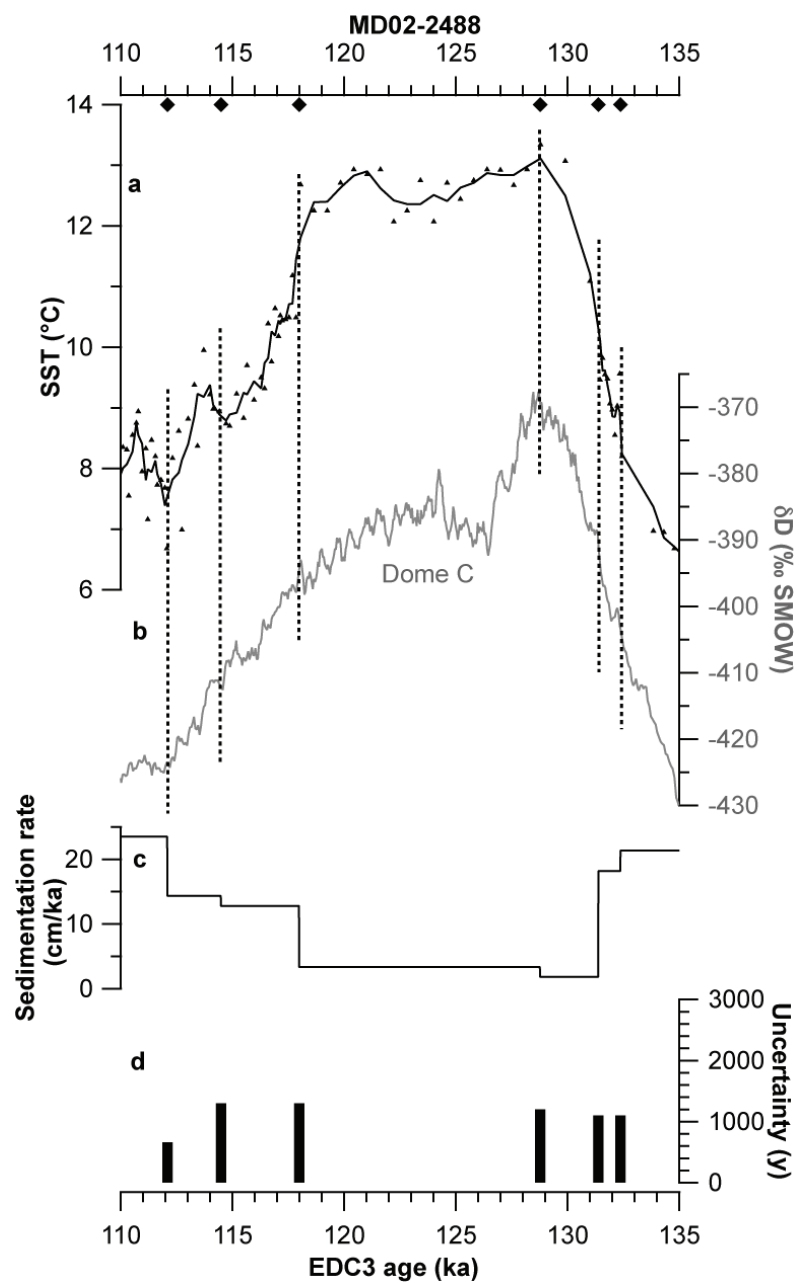


Fig. 2

# North Atlantic

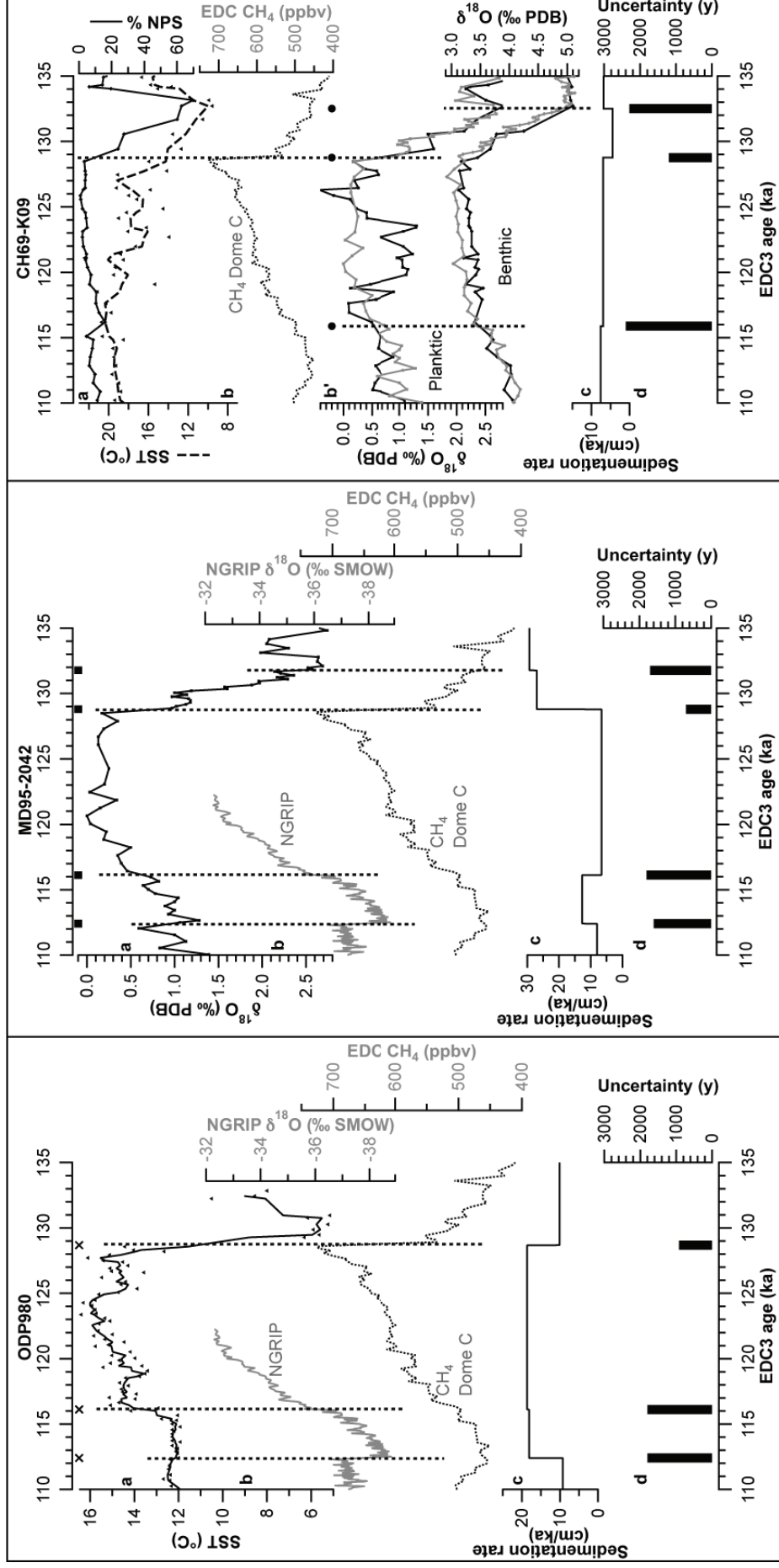
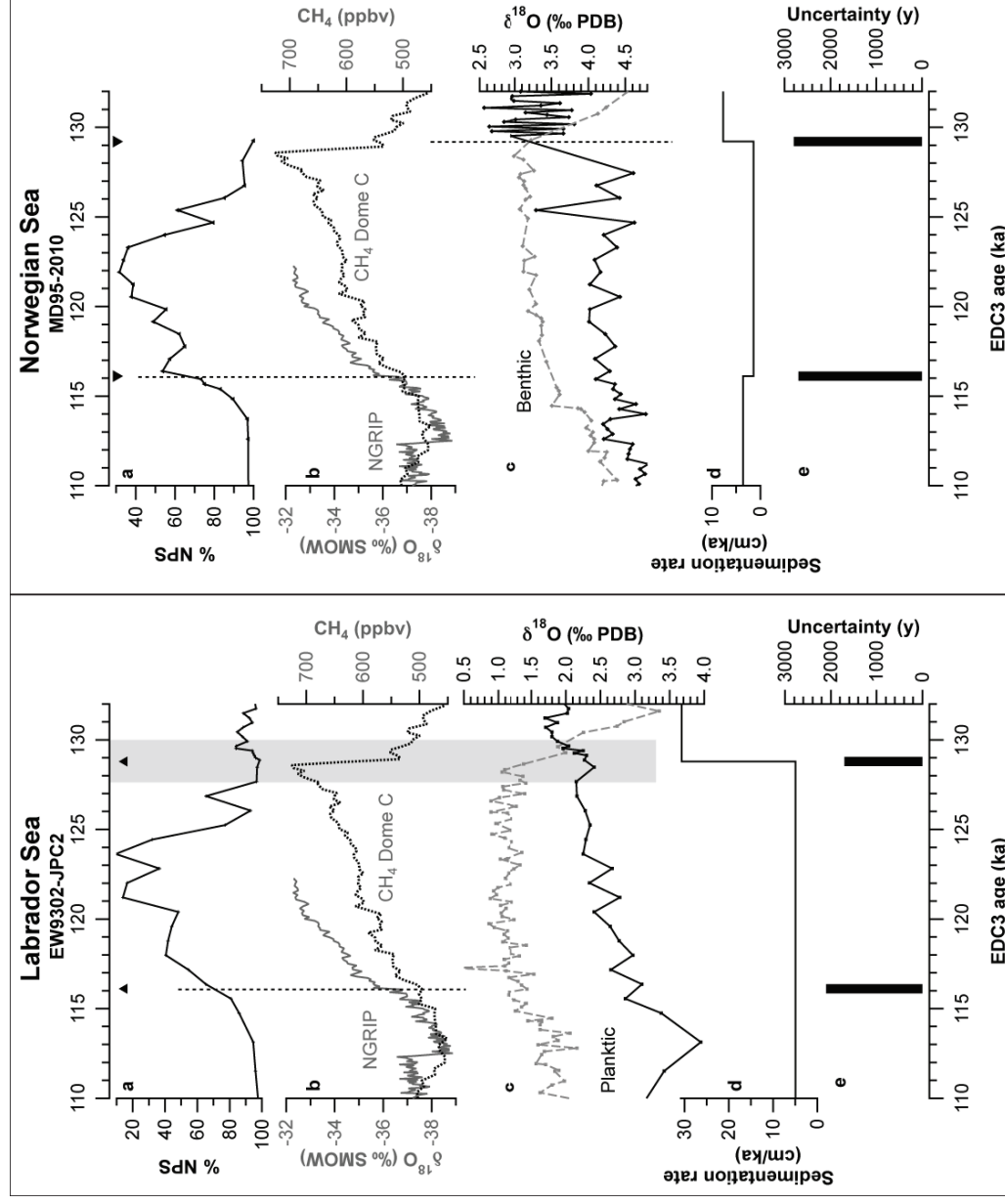


Fig. 3





761  
762 Fig. 4

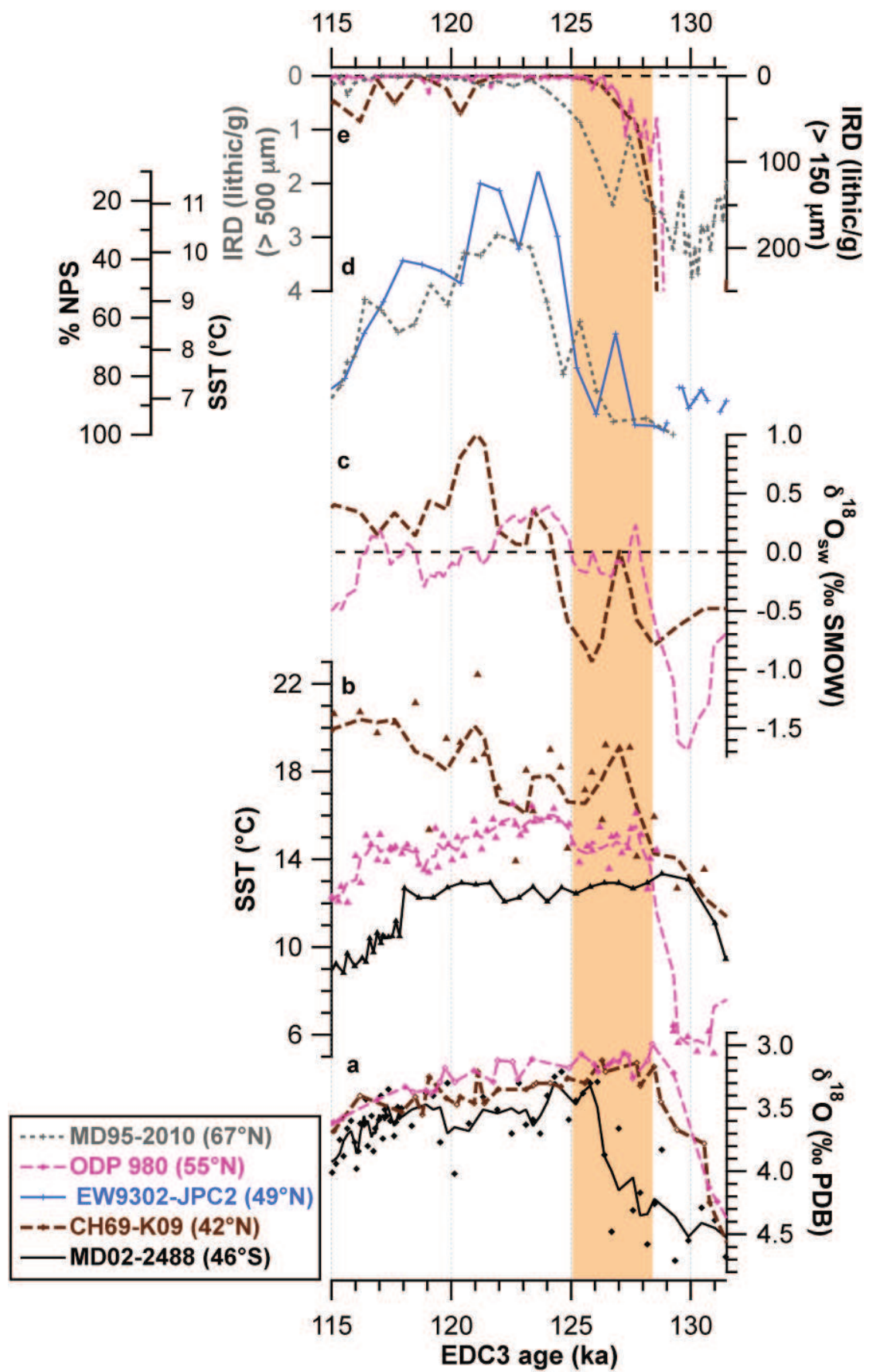


Fig. 5

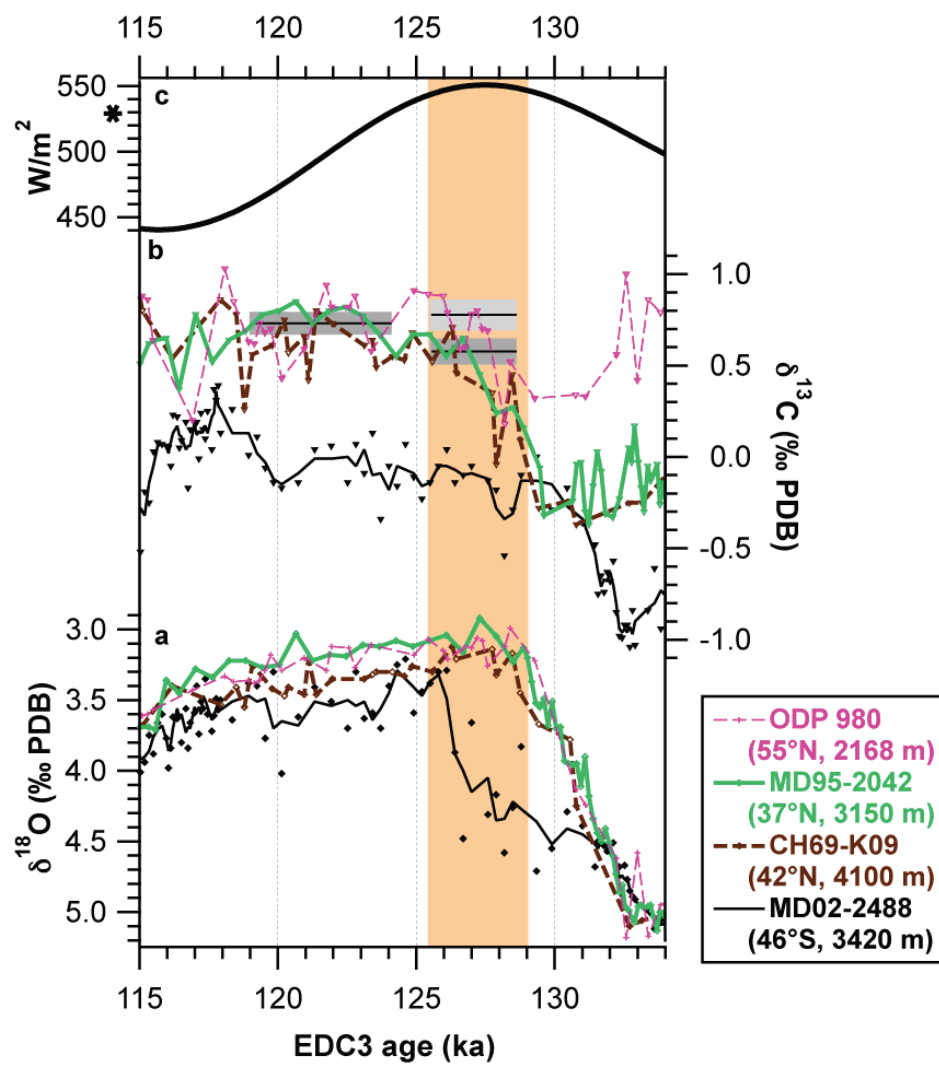


Fig. 6

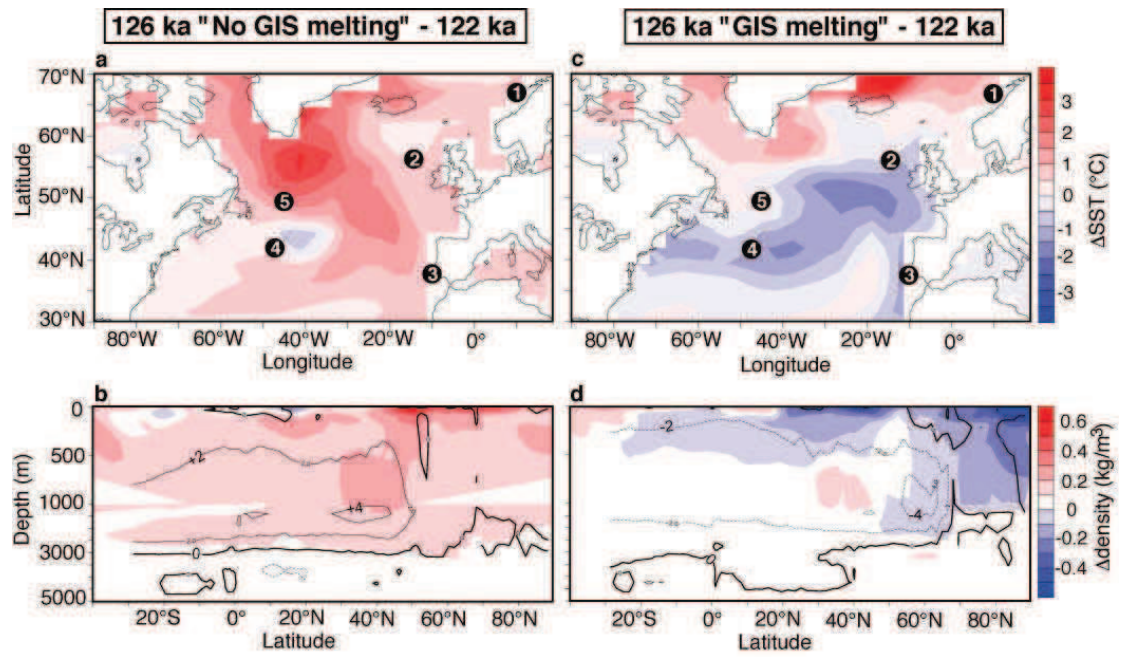


Fig. 7

